UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL — FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie Physique. — Prof. A. Berthoud

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DE LA

PHOTOCHIMIE DES HALOGÈNES

ET DE LA

SENSIBILISATION PHOTOCHIMIQUE

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges NICOLET
Professeur à l'École secondaire des Verrières (Suisse)

PARIS (Ve)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DE LA

PHOTOCHIMIE DES HALOGÈNES

ET DE LA

SENSIBILISATION PHOTOCHIMIQUE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555014_0028

UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL — FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie Physique. — Prof. A. BERTHOUD

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DE LA

PHOTOCHIMIE DES HALOGÈNES

ET DE LA

SENSIBILISATION PHOTOCHIMIQUE

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges NICOLET
Professeur à l'École secondaire des Verrières (Suisse)

PARIS (Ve)
LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, 49

1928

UNIVERSITÉ DE NEUCHATEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les Professeurs A. Berthoud et H. Rivier, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHATEL, *juin 1927.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Le Doyen,
A. JAQUEROD.

A MON CHER PETIT GARÇON ET A SA MAMAN

Ce travail a été exécuté sous la direction de Monsieur le Professeur BERTHOUD *à qui je tiens à exprimer ici ma très profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a toujours bien voulu me témoigner et les précieux encouragements qu'il m'a prodigués au cours de mes études. Mes recherches, commencées au Laboratoire de Chimie-physique de l'Université de Neuchâtel pendant l'hiver 1923-1924, furent continuées aux Verrières pendant les étés 1925 et 1926, dans un laboratoire installé chez moi grâce aux conseils éclairés et à l'aide bienveillante de Monsieur* E. SENN, *chef des Services industriels de la localité. Je dois enfin des remerciements émus à Madame* NICOLET *qui, durant les recherches effectuées chez moi et dans des conditions parfois difficiles, ne me priva jamais de son aide avertie et de ses affectueux encouragements.*

G. NICOLET.

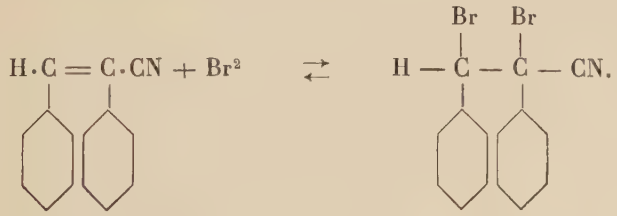
Contribution à l'étude de la photochimie des halogènes et de la sensibilisation photochimique

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DU BROME SUR LE NITRILE DE L'ACIDE α-PHÉNYLCINNAMIQUE

I. — INTRODUCTION

Tandis que l'addition du brome à l'acide cinnamique ou au stilbène, sous l'influence de la lumière, est irréversible, son action sur le nitrile de l'acide α-phénylcinnamique est réversible et conduit à un état stationnaire photochimique :



Cette réaction a été étudiée par J. Plotnikow [1] qui n'a déterminé que l'équilibre photochimique sans mesurer les vitesses des deux réactions opposées. Ses recherches l'ont conduit à la conclusion que la condition d'équilibre, quand l'absorption de la lumière est faible, est exprimée par la relation :

$$\frac{I_0^2 i^2 (b - x_\infty)^2 (a - x_\infty)}{x_\infty} = k$$

où i représente la constante d'absorption du brome, a la concentration initiale du

[1] *Lehrb. der Photochemie* (1920), p. 250.

nitrile, b celle du brome et x_∞ celle du dérivé dibromé quand l'équilibre est atteint

D'autre part, en se fondant sur les recherches de Bauer et Moser [1], d'après lesquelles la réaction serait également réversible dans l'obscurité, Plotnikow a cru pouvoir admettre que la lumière accélère la vitesse de formation du dibromure, mais qu'elle est sans action sur sa décomposition. Lorsque l'absorption de la lumière est faible, la vitesse serait ainsi exprimée par l'égalité :

$$\frac{dx}{dt} = k_{lum.} \cdot I_0^2 i^2 (b - x)^2 (a - x) - k_{obs.} \cdot x,$$

dans laquelle le premier terme du second membre exprime la vitesse de la réaction photochimique et le deuxième, celle de la décomposition du dibromure, non influencée par la lumière.

Ces conclusions très invraisemblables pour plusieurs raisons le sont devenues plus encore après les résultats obtenus par Berthoud et Béraneck dans leurs recherches sur l'addition du brome à l'acide cinnamique et au stilbène. C'est ce qui nous a engagés à entreprendre une étude plus complète de cette réaction. Nos recherches ont bien confirmé nos prévisions et nos résultats diffèrent totalement de ceux de Plotnikow. Nous avons constaté aussi que ceux de Bauer et Moser sont inexacts pour autant qu'ils concernent la réaction thermique, comme le croyaient ces auteurs.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation et purification des substances employées. — Le nitrile de l'acide α-phénylcinnamique a été préparé suivant les indications de V. Meyer [2], par condensation du cyanure de benzyle avec la benzaldéhyde, en présence de l'éthylate de sodium. Il a été purifié par lavage à l'alcool, à froid, et cristallisation dans ce dissolvant. Son point de fusion était de 85°,3 (Beilstein indique 86°).

Sa solubilité dans le tétrachlorure de carbone est à 0° de 6,65 ± 0,03 gr. dans 100 cm³ Elle croît rapidement avec la température et elle est à 25° de 20 grammes environ dans 100 cm³.

Le dérivé dibromé s'obtient aisément en exposant à la lumière une solution de nitrile et de brome en excès, dans le chlorure de carbone. Le dibromure se sépare à l'état de cristaux. Il a été filtré à la trompe, lavé avec du chlorure de carbone, puis avec de l'eau et séché dans l'obscurité. Point de fusion 138°,6. Pour des raisons qui seront indiquées dans la suite, il est préférable de ne pas le recristalliser dans l'éther, comme l'ont fait Bauer et Moser.

Le brome (Ph. H. IV), employé dans nos recherches a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché sur du chlorure de calcium fondu et enfin distillé.

De même que d'autres expérimentateurs [3] qui ont utilisé le tétrachlorure de

---

(1) *Ber.*, **40**, 918 (1907).

(2) *Lieb. Ann.*, **250**, 124.

(3) Grüss, *Zeit. Elektroch.*, **29**, 144 (1923). — Berthoud et Béraneck, *J. Ch. phys.*, **24**, 213 (1927).

carbone comme dissolvant dans l'étude de réactions photochimiques, nous avons constaté qu'il n'est pas possible de purifier suffisamment ce liquide par distillation. Si on expose à la lumière une solution de chlore ou de brome dans le tétrachlorure ainsi purifié, son titre varie irrégulièrement et il y a formation de phosgène et même de thiophosgène. Après divers tâtonnements nous sommes arrivés à la méthode de purification suivante, un peu différente de celle qui a été décrite par Grüss et qui nous a donné pleine satisfaction.

On dissout du chlore dans du tétrachlorure qui a été distillé et on expose la solution pendant une journée à la lumière solaire, puis on lave plusieurs fois avec une solution 30 % de soude caustique et enfin à l'eau distillée. Toute cette série d'opérations est répétée cinq à six fois. Après lavage soigné, le tétrachlorure est alors séché sur du chlorure de calcium puis distillé. Le distillat moyen est conservé pendant plusieurs semaines dans un flacon sur du sodium et fréquemment agité. Une dernière distillation se fait alors à une température remarquablement constante : 75°25, sous une pression de 728 millimètres. Le tétrachlorure ainsi obtenu est pratiquement indifférent au chlore comme au brome, même en présence de l'oxygène. Il est conservé dans des flacons bruns sur du chlorure de calcium.

Titrages. — Les titrages ont tous été effectués sur 10 cm³ de solution. Le contenu de la pipette était versé dans une solution d'iodure de potassium et l'iode mis en liberté était titré par une solution de thiosulfate 0,01 ou 0,005-*n*, avec l'amidon comme indicateur. L'opération est délicate. Le mélange doit être agité énergiquement et le thiosulfate ne doit être ajouté que très lentement vers la fin du titrage.

Dans tous nos tableaux les concentrations sont exprimées en molécules-grammes par litre.

Réaction thermique

Bauer et Moser qui se proposaient d'étudier la réaction dans l'obscurité ont opéré à 30°, avec des solutions de dibromure ou bien de brome et de nitrile en quantités équimoléculaires, contenues dans des flacons bruns. Ils ont constaté que dans ces conditions, l'équilibre est atteint en 120 heures, dans la décomposition du dibromure, et en 200 heures, dans le sens inverse.

Nous nous proposions de vérifier rapidement ces observations. Nos résultats ne concordant pas avec ceux de Bauer et Moser nous avons dû prolonger nos recherches pour trouver la cause de cette discordance.

La plupart de nos expériences ont été faites à 25° avec des solutions contenues dans des flacons soigneusement enveloppés de toile noire. Dans quelques essais à la température de 65°, la solution était répartie dans des tubes scellés (10 cm³ dans chacun d'eux), plongés tous ensemble dans de l'alcool méthylique en ébullition, dans un grand ballon entouré de toile noire. Ces tubes étaient retirés après différents intervalles de temps, refroidis et brisés dans une solution d'iodure de potassium.

Dès nos premières expériences, relatives à l'addition du brome, effectuées avec un grand excès de nitrile (10 ou 20 fois la quantité théorique), nous avons observé une vitesse beaucoup plus faible que celle qui était prévue. Après trois semaines, le quart du brome seulement avait disparu, tandis que, d'après les données de Bauer et Moser, il n'en devrait rester que le quart après un temps beaucoup plus court (tableau I).

Tableau I

Obscurité Température : 25°

Temps Heures	Nitrile 0,05-n	Nitrile 0,1-n
	$[Br^2]\cdot 10^5$	$[Br^2]\cdot 10^5$
0	466	449
26	450	423
180	420	378
504	383	308

D'autres expériences effectuées à 30° et avec les concentrations de brome et de nitrile employées par Bauer et Moser, nous ont donné aussi des vitesses beaucoup trop faibles.

Nous avons pensé alors que la cause de ces divergences provenait de l'emploi, par Bauer et Moser, de flacons bruns. Si, comme nous le présumions et comme nous l'avons constaté dans la suite, la vitesse de la réaction photochimique est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse, il suffit qu'une très faible quantité de lumière active traverse le verre pour produire une accélération très notable de la réaction. Cette supposition s'est trouvée confirmée. Dans une expérience faite en flacon brun, l'équilibre a été atteint en 100 heures. Il correspond bien à celui qui a été trouvé par Bauer et Moser (tableau II). Les résultats de ces auteurs se rapportent donc en réalité à la réaction photochimique.

Tableau II

	Concentrations initiales		Concentrations finales			$K\cdot 10^4$
	Nitrile	Brome	Nitrile	Brome	Dibromure	
Bauer et Moser....	$500\cdot 10^{-5}$-n	$493\cdot 10^{-5}$-n	$425\cdot 10^{-5}$-n	$418\cdot 10^{-5}$-n	$75\cdot 10^{-5}$-n	236
Nicolet.....	$505\cdot 10^{-5}$-n	$496\cdot 10^{-5}$-n	$429\cdot 10^{-5}$-n	$420\cdot 10^{-5}$-n	$76\cdot 10^{-5}$-n	237

Nos essais relatifs à la décomposition du dibromure ont donné des résultats plus inattendus encore. Cette décomposition n'a été observée que dans une expérience faite à 65° avec une solution de dibromure 0,005-n. Après 72 heures de

chauffe, la concentration du brome libre n'atteignait d'ailleurs que 0,00027 mol.-gr. par litre. Nous n'avons pu déceler aucune trace de brome libre dans une solution de dibromure 0,005-n, observée pendant 15 jours en flacon brun.

L'explication de ce résultat négatif nous a été donnée par l'étude de la réaction photochimique. La décomposition du dibromure est fortement accélérée par le brome qui joue le rôle de sensibilisateur optique et pour amorcer la réaction en flacon brun, il suffit d'ajouter un peu de brome. Le dibromure employé par Bauer et Moser contenait probablement des traces de cet élément à l'état libre, formées pendant la cristallisation dans l'éther. Nous avons constaté, en effet, que la solution dans ce dissolvant est un peu jaunâtre et que la période d'induction photochimique dont il sera question dans la suite, est beaucoup plus courte si le dibromure a été cristallisé dans l'éther que s'il a été simplement lavé et séché (fig. 2, courbes II et III).

Réaction photochimique

Le dispositif employé dans nos recherches relatives à l'action de la lumière était à peu près celui qui a été décrit par Berthoud et Bellenot [1]. Nous y avons apporté quelques perfectionnements rendant plus sûres des observations de longue durée et concernant spécialement le réglage de la température dont les variations n'ont pas dépassé 0,05° et celui de la tension aux bornes de la lampe. Comme source lumineuse, nous avons employé une lampe Philips (300 à 3 000 bougies) et, dans toutes nos mesures, nous avons fait agir la lumière bleue traversant un filtre constitué par une solution ammoniacale de sulfate de cuivre.

Equilibre photochimique. — L'état stationnaire qui s'établit sous l'action de la lumière quand la solution contient un excès suffisant de nitrile, suit approximativement la loi d'action de masse. Il est déterminé par l'égalité :

$$\text{I} \qquad \frac{[A][Br^2]}{[ABr^2]} = K.$$

Dans cette formule, comme dans les suivantes, A représente le nitrile et ABr_2 son dérivé dibromé. Ainsi qu'on le voit dans le tableau III, K décroît avec la concentration du nitrile, quand il n'est pas en grand excès, tandis que la grandeur K', donnée par la relation :

$$\text{II} \qquad \frac{([A] + m[ABr^2])[Br^2]}{[ABr^2]} = K',$$

trouvée empiriquement, reste à peu près constante. Pour le calcul de K' nous avons attribué à m la valeur constante 1,5.

---

[1] *J. Ch. phys.*, **21**, 308 (1924).

TABLEAU III

Lampe 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue Température 25°

Concentrations initiales			Concentrations finales			$K \cdot 10^3$	$K' \cdot 10^3$
Nitrile	Brome	Dibromure	Nitrile	Brome	Dibromure		
$1011 \cdot 10^{-4}$	$982 \cdot 10^{-5}$	—	$932 \cdot 10^{-4}$	$195 \cdot 10^{-5}$	$787 \cdot 10^{-5}$	23	26
» »	793 »	—	947 »	158 »	635 »	24	26
» »	498 »	—	970 »	93 »	405 »	22	24
505 »	982 »	—	438 »	311 »	674 »	20	25
» »	980 »	—	438 »	309 »	671 »	20	25
» »	495 »	—	471 »	149 »	346 »	20	23
253 »	1 001 »	—	202 »	491 »	510 »	20	27
» »	979 »	—	203 »	479 »	500 »	20	26
» »	493 »	—	226 »	230 »	263 »	20	23
101 »	932 »	—	73 »	653 »	279 »	17	27
50,5 »	966 »	—	32 »	775 »	191 »	13	25
—	—	0,01	69 »	694 »	306 »	16	26
—	—	0,01	70 »	702 »	298 »	16	27

Il convient de remarquer que les constantes d'équilibre ne peuvent être déterminées avec une très grande précision. On voit dans le tableau IV que, dans des solutions de composition équivalente, l'addition du brome au nitrile ou la décomposition du dibromure conduisent au même état stationnaire quand les temps (colonnes 5 et 9) nécessaires pour l'atteindre dans un sens ou dans l'autre sont égaux (nos 1 et 2). Dans les expériences 3, 4 et 5 où ces deux temps sont nettement différents, la concentration finale du brome n'est pas exactement la même suivant qu'elle a été obtenue par décomposition ou par formation du dérivé dibromé. Elle est un peu plus élevée quand on procède par décomposition du dibromure, qui conduit à l'état stationnaire en un temps plus court que la réaction inverse.

TABLEAU IV

Lampe 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue Température 25°

No	Addition du brome				Décomposition du dibromure			
	$[A] \cdot 10^5$ initial	$[Br^2] \cdot 10^5$ initial	$[Br^2] \cdot 10^5$ final	Temps minutes	$[A] \cdot 10^5$ initial	$[ABr^2] \cdot 10^5$ initial	$[Br^2] \cdot 10^5$ final	Temps minutes
1	5 055	500	148	540	4 555	500	145	540
2	10 110	1 000	195	540	9 110	1 000	198	480
3	2 528	1 000	465	420	1 528	1 000	493	210
4	505	505	376	360	—	505	398	210
5	1 011	1 011	653	420	—	1 011	694	210

Cette différence est due à une réaction secondaire dans laquelle une petite quantité de brome disparaît. Nous avons constaté, en effet, en prolongeant la durée de l'insolation, que la concentration du brome, dans la décomposition du dibro-

mure, décroît après avoir passé par un maximum (tableau V). Il s'agit très probablement d'une action du brome sur les noyaux benzéniques de la molécule de nitrile ou de son dérivé dibromé.

TABLEAU V

Lampe 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Température 25°

Solution : Dibromure 0,005-n

Temps Heures	0	0,75	1,25	1,75	3,00	4,50	19,50
$[Br^2]\cdot 10^5$	12	164	288	342	370	370	316

Bien que cette réaction secondaire ait pour conséquence une certaine indétermination dans les valeurs des constantes d'équilibre, elle est trop lente pour altérer notablement nos résultats. Il est cependant possible qu'elle ne soit pas étrangère à certaines anomalies observées dans les mesures des vitesses de réaction.

Trois séries de mesures ont été faites avec des intensités lumineuses différentes (1, 1/2 et 1/4) en utilisant un disque tournant. Les résultats, consignés dans le tableau VI, montrent que les constantes d'équilibre sont pratiquement indépendantes de l'intensité.

TABLEAU VI

Lampe 1 500 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Température 25°.

Solution : Nitrile 0,015-n ; Dibromure 0,01-n

Intensité	$[Br^2]\cdot 10^5$ initial	Concentrations finales			$K\cdot 10^3$	$K'\cdot 10^3$
		$[A]\cdot 10^4$	$[Br^2]\cdot 10^5$	$[ABr^2]\cdot 10^5$		
1	—	205	483	517	19	26
1/2	36	205	484	552	18	25
1/4	32	205	484	552	18	25

Dans les expériences faites en flacons bruns, dans lesquelles l'intensité lumineuse était extrêmement faible, les constantes K et K' étaient égales respectivement à 0,024 et 0,030 (tableau II). Ces nombres se rapportent à la température de 30°. D'après la valeur du coefficient thermique (1,4) qui sera donnée plus loin, ces nombres deviendraient à 25° :

$$K = 0{,}020 \quad \text{et} \quad K' = 0{,}027.$$

Bien que les intensités lumineuses soient extrêmement différentes, ces constantes sont très voisines de celles qui sont données dans les tableaux III et VI.

Pour déterminer l'influence de la température sur l'état d'équilibre, deux séries

de mesures ont été faites à 15° et à 25°. Nous ne donnons dans le tableau VII que les valeurs des constantes K et K′ ainsi que leurs rapports.

TABLEAU VII

Lampe 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue.

Concentrations initiales [A] = 0,1011-*n* [Br²] = 0,00951-*n*					Concentration initiale [ABr²] = 0,005-*n*			
Température	K·10⁴	Rapport	K′·10⁴	Rapport	K·10⁴	Rapport	K′·10⁴	Rapport
15° 25°	155 220	1,42	174 248	1,42	100 147	1,47	154 207	1,35

La valeur moyenne du coefficient thermique est égale à 1,41.

Vitesse de la réaction photochimique. — La cinétique de la réaction a été étudiée dans des conditions où l'absorption de la lumière était faible ou au con-

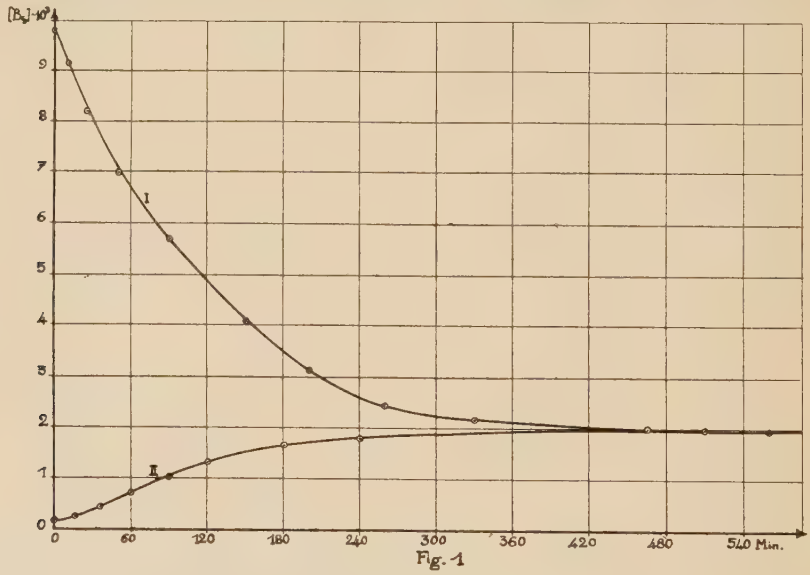


Fig. 1

Courbe I : Addition du brome au nitrile.
Concentrations initiales : [A] = 0,10-*n* ; [Br²] = 0,01-*n* environ.
Lampe 300 bougies.

Courbe II : Décomposition du dibromure.
Concentrations initiales : [A] = 0,09-*n* ; [ABr²] = 0,01-*n*.
Lampe 300 bougies.

traire pratiquement totale. Ces deux cas ont été réalisés en utilisant deux cuves à réaction d'épaisseurs différentes (2,5 et 1 centimètre) et des solutions de brome inégalement concentrées.

Occupons-nous d'abord de l'influence des concentrations du brome, du nitrile, et du dérivé dibromé.

Nous avons mesuré la vitesse de formation du dibromure à partir du nitrile et du brome et celle de sa décomposition dans des solutions contenant ou non un excès de nitrile ou de brome. Dans l'un et l'autre cas, la vitesse directement mesurée est la différence des vitesses des deux réactions opposées.

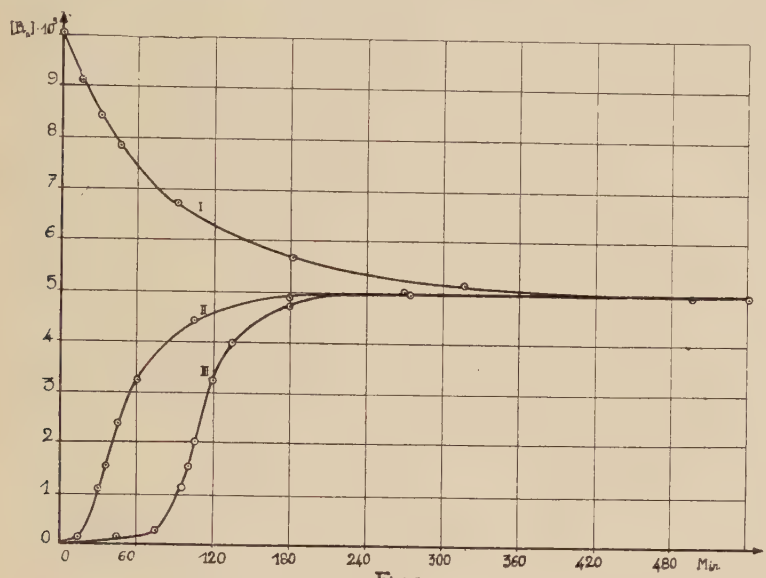


Fig. 2.

Courbe I : **Addition du brome au nitrile.**
Concentrations initiales : $[A] = 0{,}025\text{-}n$; $[Br^2] = 0{,}01\text{-}n$.
Lampe 300 bougies.

Courbe II : **Décomposition du dibromure recristallisé.**
Concentrations initiales : $[A] = 0{,}015\text{-}n$; $[ABr^2] = 0{,}01\text{-}n$.
Lampe 1 500 bougies.

Courbe III : **Décomposition du dibromure lavé.**
Concentrations initiales : $[A] = 0{,}015\text{-}n$; $[ABr^2] = 0{,}01\text{-}n$.
Lampe 1 500 bougies.

Les graphiques 1 et 2 dans lesquels les temps sont portés en abscisses et les concentrations du brome en ordonnées, représentent l'allure du phénomène.

On voit que la décomposition du dérivé dibromé présente un caractère inattendu. Dans une solution de dibromure, pure ou additionnée de nitrile, la mise en liberté du brome est d'abord très lente, elle s'accélère à mesure que la concentration du brome s'accroît, puis se ralentit et s'arrête finalement quand l'état d'équilibre est atteint. La période d'induction est raccourcie ou supprimée si un peu de brome est ajouté préalablement à la solution. La courbe est alors déplacée, sans que son allure soit changée (fig. 3, III et III *bis*). Nous avons ainsi dans plusieurs de nos expériences, supprimé la période d'induction (fig. 1, II ; 3, III, IV ; 5, II, III).

Le brome joue donc dans la décomposition du dibromure le rôle de sensibilisateur optique.

Nous avons déjà mentionné que le dibromure qui a été cristallisé dans l'éther donne en raison de la présence d'une petite quantité de brome, une période d'induction plus courte que le produit qui a été simplement purifié par lavage (fig. 2, II et III).

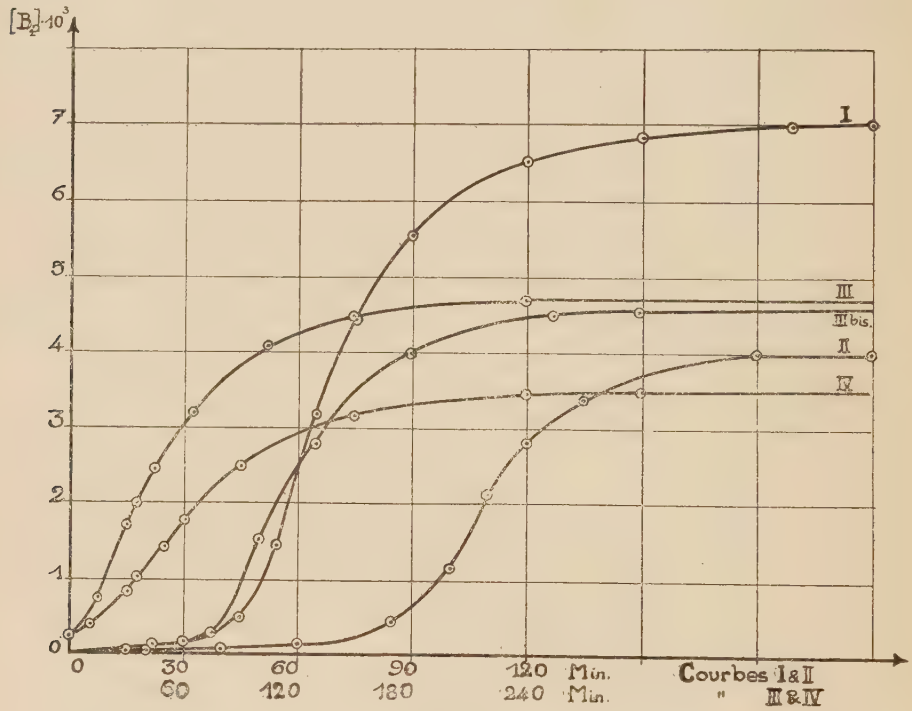


Fig. 3.

Décomposition du dibromure. Lampe 300 bougies. Concentrations initiales :

Courbe I : $[ABr^2] = 0{,}01\text{-}n$;
Courbe II : $[ABr^2] = 0{,}005\text{-}n$;
Courbe III : $[ABr^2] = 0{,}01\text{-}n$; $[A] = 0{,}04\text{-}n$; $[Br^2] = 25 \cdot 10^{-5}\text{-}n$.
Courbe III *bis* : $[ABr^2] = 0{,}01\text{-}n$; $[A] = 0{,}04\text{-}n$; $[Br^2] = 25 \cdot 10^{-5}\text{-}n$.
Courbe IV : $[ABr^2] = 0{,}01\text{-}n$; $[A] = 0{,}02\text{-}n$; $[Br^2] = 27 \cdot 10^{-5}\text{-}n$.

Un examen des graphiques (fig. 3 et 4) nous a fourni des indications utiles sur les lois qui régissent les deux vitesses. La comparaison des parties des courbes correspondant au début des réactions nous a conduits aux constatations suivantes.

1° La vitesse de formation du dibromure, lorsque l'absorption de la lumière est totale, est à peu près proportionnelle à la concentration du brome et indépendante de celle du nitrile (fig. 3).

2° La vitesse de décomposition du dibromure varie à peu près en raison directe de sa concentration et en raison inverse de celle du nitrile (fig. 4).

Nous verrons dans la suite quelle est l'influence de la concentration du brome sur la décomposition du dibromure, dans la phase du début. Contentons-nous de remarquer ici que, d'après les lois précédentes et en tenant compte de la condition d'équilibre I, on peut prévoir que, lorsque l'absorption de la lumière est totale et que le nitrile est en grand excès, la vitesse de la photolyse est indépendante de la

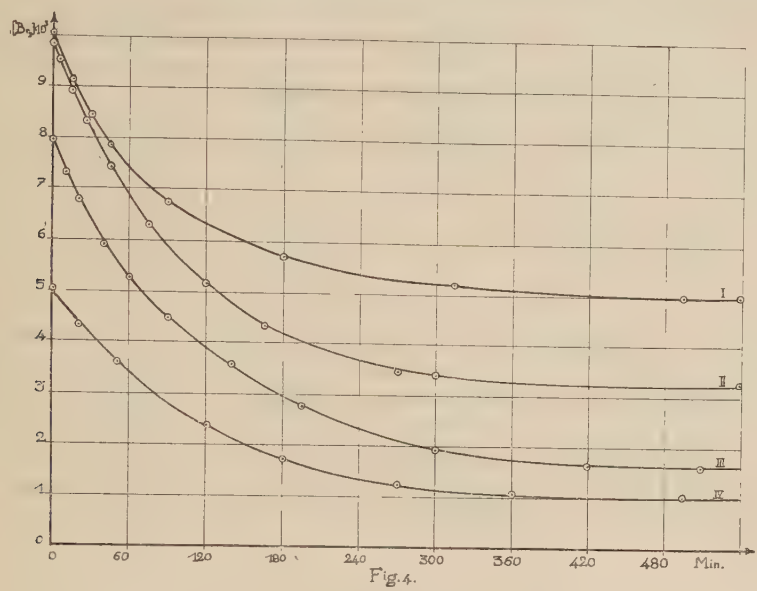


Fig. 4.

Formation du dibromure. Lampe 300 bougies. Concentrations initiales :

Courbe I : $[A] = 0{,}025\text{-}n$; $[Br^2] = 0{,}01\text{-}n$ environ
Courbe II : $[A] = 0{,}050\text{-}n$; $[Br^2] = 0{,}01\text{-}n$ »
Courbe III : $[A] = 0{,}1\text{-}n$; $[Br^2] = 0{,}008\text{-}n$ »
Courbe IV : $[A] = 0{,}1\text{-}n$; $[Br^2] = 0{,}005\text{-}n$ »

concentration du brome. S'il en est ainsi, la vitesse réelle de l'addition du brome (différence des vitesses des deux réactions opposées) est exprimée, quand la lumière est totalement absorbée, par la relation :

$$\text{III} \qquad \frac{d[ABr^2]}{dt} = k_1[Br_2] - k_2\frac{[ABr^2]}{[A]}.$$

De cette égalité, on déduit aisément la condition d'équilibre I, trouvée expérimentalement dans le cas où le nitrile est en grand excès. On remarquera que si cette formule I concorde avec celle que fait prévoir la loi d'action de masse, il n'y a là qu'une coïncidence fortuite, puisque les vitesses de deux réactions opposées ne suivent pas cette loi.

Le procédé graphique ne pouvait que nous orienter quant aux lois qui régissent les vitesses. Pour soumettre la formule III à un contrôle plus exact, il faut l'in-

tégrer. Les calculs sont relativement simples quand le nitrile est en grand excès. Ils deviennent plus compliqués si le nitrile n'est pas en grand excès et dans ce cas, d'ailleurs, la formule III n'est plus une expression exacte des faits. Elle se complique également quand l'absorption de la lumière n'est plus totale. Il en résulte que les expériences relatives à la décomposition du dibromure se prêtent mal à une étude précise de la cinétique de la réaction. Pour que les calculs puissent se faire sans trop de peine, il faut, en effet, d'après ce qui vient d'être dit, que le nitrile soit en excès suffisant et que l'absorption de la lumière soit complète, ce qui suppose une concentration de brome relativement forte. Or, quand ces conditions sont réalisées, il y a formation et non décomposition du dibromure. Quand elles ne le sont pas, les calculs deviennent d'une extrême complexité.

C'est pour ces raisons que les calculs qui suivent se rapportent exclusivement à des expériences dans lesquelles la concentration du dérivé dibromé allait en croissant.

Nous nous occuperons d'abord des mesures dans lesquelles l'absorption de la lumière était totale.

Absorption totale. — Les mesures peuvent être divisées en deux groupes suivant qu'elles ont été faites ou non en présence d'un grand excès de nitrile. Les premières qui se prêtent le mieux aux calculs ont été les plus nombreuses.

a) *Le nitrile est en grand excès.* — Quand cette condition est réalisée, [A] peut être considéré comme constant pendant la durée de réaction et les calculs sont relativement simples. Si on représente par a la concentration initiale du brome, la relation III peut être mise sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2'x$$

dans laquelle :

$$k_2' = \frac{k_2}{[A]}.$$

Par intégration on obtient l'égalité :

$$\text{IV} \qquad k_1 + k_2' = \frac{1}{0{,}4343(t_2 - t_1)}[\log(x_\infty - x_1) - \log(x_\infty - x_2)],$$

où x_∞ représente la concentration du dibromure quand l'équilibre est atteint.

Connaissant la somme $k_1 + k_2'$ et la constante d'équilibre K, soit le rapport $k_2 : k_1$, il est aisé de calculer k_1, k_2' et enfin k_2.

Nous donnons dans le tableau VIII les résultats détaillés de quelques-unes de nos expériences et dans le tableau IX un résumé de toutes les mesures faites avec la même intensité lumineuse et à la même température.

Tableau VIII

Lampe 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Température 25°.

Nitrile 0,1011-n. Br^2 0,01-n environ.

Temps minutes	$(a - x)\cdot 10^5$	$(k_1 + k_2')\cdot 10^4$
0	982	
10	917	81
25	826	91
50	703	86
90	573	80
150	414	91
Equilibre	(195)	

$K = 23\cdot 10^{-3}$ $k_1 + k_2' = 86\cdot 10^{-4}$ (moyenne)
$k_1 = 70\cdot 10^{-4}$ $k_2 = 16\cdot 10^{-5}$

Nitrile 0.1011-n. Br^2 0,008-n environ.

Temps minutes	$(a - x)\cdot 10^5$	$(k_1 + k_2')\cdot 10^4$
0	793	
10	730	104
20	676	91
40	589	92
60	525	80
90	446	81
195	275	82
Equilibre	(158)	

$K = 24\cdot 10^{-3}$ $k_1 + k_2' = 86\cdot 10^{-4}$ (moyenne)
$k_1 = 70\cdot 10^{-4}$ $k_2 = 16\cdot 10^{-5}$

Nitrile 0,0505-n. Br^2 0,01-n environ.

Temps (minutes)	$(a - x)\cdot 10^5$	$(k_1 + k_2')\cdot 10^4$
0	982	
5	951	96
15	890	102
25	836	100
45	741	102
75	629	104
Equilibre	(323)	

$K = 22\cdot 10^{-3}$ $k_1 + k_2' = 102\cdot 10^{-4}$ (moyenne).
$k_1 = 71\cdot 10^{-4}$ $k_2 = 16\cdot 10^{-5}$

Nitrile 0,0505-n. Br^2 0,005-n environ.

Temps (minutes)	$(a - x)\cdot 10^5$	$(k_1 + k_2')\cdot 10^4$
0	490	
15	439	108
30	397	105
45	362	101
75	309	96
Equilibre	(149)	

$K = 21\cdot 10^{-3}$ $k_1 + k_2' = 101\cdot 10^{-4}$ (moyenne)
$k_1 = 71\cdot 10^{-4}$ $k_2 = 15\cdot 10^{-5}$

Tableau IX

Lampe 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Température 25°

$[A]\cdot 10^4$ initial	$[Br^2]\cdot 10^3$ env. initial	$(k_1 + k_2')\cdot 10^4$	$K\cdot 10^3$	$k_1\cdot 10^4$	$k_2\cdot 10^5$
1011	10	87	23	71	16
»	8	86	24	70	17
»	5	82	22	67	15
505	10	102	20	73	15
»	10	103	20	74	15
»	5	113	20	81	16
»	5	101	21	71	15
»	5	106	21	75	16
253	5	125	20	69	14

On voit que k_1 et k_2 sont à peu près constants. Leurs variations ne dépassent pas les erreurs de mesures qui sont assez grandes en raison des difficultés des titrages et de l'imprécision des constantes d'équilibre.

Les résultats consignés dans le tableau XIII et relatifs à des mesures effectuées avec des intensités lumineuses différentes conduisent à la même conclusion.

b) *Le nitrile n'est pas en grand excès.* — Dans ce cas [A] ne peut plus être considéré comme constant et les calculs deviennent plus compliqués. La relation III peut être mise sous la forme :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2\frac{(c + x)}{(b - x)}.$$

Par intégration, on obtient l'égalité :

$$\text{V} \qquad k_1 = \frac{1}{0{,}4343(t_2 - t_1)} \cdot \left[\frac{b - x'}{x' - x''} \cdot \log \frac{x_1 - x'}{x_2 - x'} + \frac{x'' - b}{x' - x''} \cdot \log \frac{x_1 - x''}{x_2 - x''}\right]$$

dans laquelle x_1 et x_2 représentent les quantités de brome disparues pendant les temps t_1 et t_2, et x' et x'', les racines de l'équation :

$$x^2 - (a + b + \text{K})x + (ab - \text{K}c) = 0.$$

L'expression V n'est d'ailleurs qu'approximative. En introduisant dans le calcul la constante K, il a été supposé implicitement que la loi d'action de masse est applicable et nous savons qu'elle ne l'est que lorsque le nitrile est en fort excès. D'autre part, quand cette condition n'est pas remplie, les mesures deviennent plus difficiles. La quantité de brome qui s'additionne au nitrile n'atteint que 25-30 % de la quantité initiale et l'équilibre qui n'est atteint qu'après un temps relativement long, ne peut être déterminé avec précision. La partie de la courbe qui peut être utilisée pour le calcul des constantes de vitesse est restreinte et les erreurs d'observation prennent une importance relativement grande.

Tableau X

Lampe 300 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Température 25°.

$a = 0{,}01\text{-}n$, $b = 0{,}0253\text{-}n$, $c = 0$; $x' = 503 \cdot 10^{-4}$, $x'' = 51 \cdot 10^{-4}$, $\text{K} = 20 \cdot 10^{-3}$			
Temps minutes	$(a - x) \cdot 10^5$	$(k_1 + k_2') \cdot 10^4$ Formule IV	$k_1 \cdot 10^4$ Formule V
0	1 001		
15	912	128	56
30	843	119	58
45	784	122	58
90	672	107	63
Equilibre	(491)		
Moyenne $k_1 = 59 \cdot 10^{-4}$ ($k_2 = 12 \cdot 10^{-5}$)			

$a = 0{,}00979\text{-}n$, $b = 0{,}0253\text{-}n$, $c = 0$; $x' = 502 \cdot 10^{-4}$, $x'' = 50 \cdot 10^{-4}$, $\text{K} = 20 \cdot 10^{-3}$		
Temps minutes	$(a - x) \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^4$
0	979	
15	886	68
30	818	59
75	682	56
120	593	62
180	542	50
Equilibre	(479)	
Moyenne $k_1 = 59 \cdot 10^{-4}$ ($k_2 = 12 \cdot 10^{-5}$)		

$a = 0{,}00932\text{-}n$, $b = 0{,}01011\text{-}n$, $c = 0$; $x' = 338 \cdot 10^{-4}$, $x'' = 28 \cdot 10^{-4}$, $\text{K} = 17 \cdot 10^{-3}$		
Temps minutes	$(a - x) \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^4$
0	932	
5	903	65
15	855	61
25	819	56
Equilibre	(653)	
Moyenne $k_1 = 60 \cdot 10^{-4}$ ($k_2 = 10 \cdot 10^{-5}$)		

La relation V se vérifie cependant au moins approximativement. Si k_1 présente des variations sensibles dans le cours d'une réaction, ses valeurs moyennes, ainsi que celles de k_2 concordent à peu près dans les trois séries de mesures données dans le tableau X. Il est à remarquer que dans la première, où la concentration initiale du nitrile était 2,5 fois plus forte que celle du brome, la somme $k_1 + k_2'$ calculée au moyen de la formule IV présente une décroissance régulière très marquée, tandis que la valeur de k_1 donnée par la formule V est à peu près constante.

Faible absorption. — Quand l'absorption de la lumière est faible les calculs deviennent très compliqués, aussi avons-nous dû nous limiter au cas où le nitrile est en grand excès.

Les résultats donnés jusqu'ici et concernant l'addition du brome au nitrile (abstraction faite de la réaction inverse) concordent avec ceux qui ont été obtenus par Berthoud et Béraneck [1] pour l'addition du brome à l'acide cinnamique. Quand l'absorption de la lumière est faible, la vitesse de cette réaction est exprimée par la relation :

$$\text{VI} \qquad \frac{d[ABr^2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2}[Br^2]^{3/2}.$$

Il était à présumer que cette formule est applicable aussi à notre réaction. Si, d'autre part, on tient compte de la condition d'équilibre (I), on peut prévoir que la vitesse de la réaction inverse (considérée isolément) doit être exprimée par la formule :

$$\text{VII} \qquad -\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_2 I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}\frac{[ABr^2]}{[A]}.$$

La vitesse directement observable de la formation du dibromure serait donc donnée par la relation :

$$\text{VIII} \qquad \frac{d[ABr^2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2}[Br^2]^{3/2} - k_2 I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}\frac{[ABr^2]}{[A]},$$

qui devient si on fait abstraction de I_0 et pour $[A]$ constant :

$$\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_1[Br^2]^{3/2} - k_2'[Br^2]^{1/2}[ABr^2].$$

ou bien :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x)^{3/2} - k_2'(a - x)^{1/2}(c + x).$$

Par intégration, on obtient l'égalité :

$$\text{IX} \qquad k_1 + k_2' = \frac{1}{0{,}4343(t_2 - t_1)} \cdot \left[\log \frac{(a - x_2)^{1/2} + p}{(a - x_2)^{1/2} - p} - \log \frac{(a - x_1)^{1/2} + p}{(a - x_1)^{1/2} - p}\right]$$

[1] *J. Ch. phys.*, **24**, 213 (1927); *Helv.*, **10**, 280 (1927).

dans laquelle :

$$p = \left[\frac{K_1 c + K_1 a}{1 + K_1}\right]^{1/2} \qquad \text{et} \qquad K_1 = \frac{k_2'}{k_1} = \frac{k_2}{k_1[A]}.$$

Connaissant $k_1 + k_2'$ ainsi que $K = k_2 : k_1$, on peut calculer k_1 et k_2.

Les résultats consignés dans le tableau XI montrent que la formule VIII se vérifie, au moins approximativement.

TABLEAU XI

Lampe 750 bougies à 25 cm. Lumière bleue. Température 25°.

$a = 0{,}000613\text{-}n$, $b = 0{,}0506\text{-}n$, $c = 0$, $K = 24 \cdot 10^{-3}$, $p = 143 \cdot 10^{-4}$			$a = 0{,}001548\text{-}n$, $b = 0{,}0506\text{-}n$, $c = 0$, $K = 24 \cdot 10^{-3}$, $p = 223 \cdot 10^{-4}$			$a = 0{,}001791\text{-}n$, $b = 0{,}0506\text{-}n$, $c = 0$, $K = 24 \cdot 10^{-3}$, $p = 240 \cdot 10^{-4}$		
Temps minutes	$(a - x) \cdot 10^6$	$(k_1 + k_2') \cdot 10^4$	Temps minutes	$(a - x) \cdot 10^6$	$(k_1 + k_2') \cdot 10^4$	Temps minutes	$(a - x) \cdot 10^6$	$(k_1 + k_2') \cdot 10^4$
0	613		0	1548		0	1791	
5	588	82	5	1479	84	5	1689	97
15	540	83	10	1409	87	10	1593	106
30	481	79	15	1343	87	15	1508	110
50	423	79	20	1279	91	20	1431	106
75	364	82	25	1225	87	25	1360	106
			30	1174	92	43	1176	101
			40	1084	97	55	1079	104
Equilibre	(199)		Equilibre	(503)		Equilibre	(589)	
Moyenne $k_1 + k_2' = 81 \cdot 10^{-4}$, $k_1 = 55 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 13 \cdot 10^{-5}$			Moyenne $k_1 + k_2' = 89 \cdot 10^{-4}$, $k_1 = 60 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 16 \cdot 10^{-5}$			Moyenne $k_1 + k_2' = 104 \cdot 10^{-4}$, $k_1 = 71 \cdot 10^{-4}$, $k_2 = 17 \cdot 10^{-5}$		

Il est à remarquer que k_1 et k_2 ne représentent pas ici les mêmes grandeurs que dans les tableaux VII et IX.

D'après ce qui précède, on devrait s'attendre à ce que, si on part d'une solution pure de dibromure, la vitesse de sa décomposition, dans la phase du début (réaction inverse négligeable et concentration du brome très faible) croisse proportionnellement à $[Br_2]^{1/2}$. En réalité, il n'en est pas ainsi. Nous avons calculé, pour trois séries de mesures, en considérant seulement le commencement de la réaction pendant lequel la concentration du dibromure reste pratiquement constante, les valeurs des coefficients de vitesse k et $k_{1/2}$ en supposant l'ordre relativement au brome égal à 1 ou à 1/2. Comme dans ces conditions le brome se *forme* dans la réaction, les formules ordinaires des réactions monomoléculaire ou semimoléculaire doivent être remplacées par les suivantes :

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \log \frac{x_2}{x_1} \qquad \text{et} \qquad k_{1/2} = \frac{2}{t_2 - t_1}\left(x_2^{1/2} - x_1^{1/2}\right),$$

dans lesquelles x_1 et x_2 représentent les concentrations du brome aux temps t_1 et t_2.

TABLEAU XII

Lumière bleue Température 25°.

Lampe 300 bougies à 30 cm.								Lampe 1 500 bougies à 30 cm.			
Dibromure 0,01-*n*				Dibromure 0,005-*n*				Dibromure 0,01-*n*			
Temps minutes	$x \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_{1/2} \cdot 10^5$	Temps minutes	$x \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_{1/2} \cdot 10^5$	Temps minutes	$x \cdot 10^5$	$k_1 \cdot 10^3$	$k_{1/2} \cdot 10^5$
15	8	26	34	20	4	15	13	15	2,5	23	16
30	20	27	53	40	8	14	17	30	5,5	16	17
45	49	45	157	60	15	17	31	75	23	34	89
55	143			85	40	30	85	95	108		
				100	114						

Quoique, en raison de la grande dilution des solutions, les erreurs de titrage soient relativement élevées ce qui explique certaines variations irrégulières de k, les résultats consignés dans le tableau XII permettent de tirer une conclusion. Les deux coefficients k et $k_{1/2}$ croissent pendant la réaction, mais tandis que les variations de $k_{1/2}$ sont très rapides, celles de k sont incomparablement plus faibles que celles de $[Br_2]$. L'ordre de la réaction relativement au brome n'est pas égal à 1/2. Il est voisin de l'unité.

Ce résultat n'est pas en contradiction avec ceux qui ont été trouvés plus haut, puisqu'il se rapporte à des conditions expérimentales différentes. Il indique que les lois du phénomène ne sont pas les mêmes en toutes circonstances et que, par conséquent, le processus de la réaction peut changer suivant les conditions dans lesquelles elle s'effectue. Nous reviendrons à cette question.

Influence de l'intensité lumineuse. — Pour déterminer l'influence de l'intensité lumineuse, nous avons fait trois séries de mesures, l'une avec l'intensité entière d'une lampe de 1 500 bougies, les deux autres avec la même source de lumière dont l'intensité moyenne était réduite de moitié ou au quart par la méthode du disque tournant.

Les résultats consignés dans les tableaux XIII et XIV, obtenus dans des conditions où l'absorption de la lumière était totale, montrent que la vitesse de chacune des deux réactions opposées croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. L'exposant de I_0 dans l'expression de la vitesse est cependant un peu supérieur à 1/2.

D'autres expériences faites dans des conditions où l'absorption de la lumière était faible ont conduit à la même conclusion.

Enfin, nous avons retrouvé la même loi dans des expériences relatives à la décomposition du dibromure. Les temps Δt_1, Δt_2 et Δt_3, nécessaires pour que la concentration du brome croisse de 0,0005, ont été déterminés sur un graphique (fig. 5). On voit qu'ils varient à peu près en raison inverse de la racine carrée de l'intensité

lumineuse. Les valeurs des rapports $\Delta t_1 : \Delta t_2$ ou $\Delta t_2 : \Delta t_3$ ont cependant une tendance à décroître. Les valeurs correspondant au premier intervalle sont notablement plus élevées que les autres et n'ont pas été comptées dans la moyenne (Tableau XV).

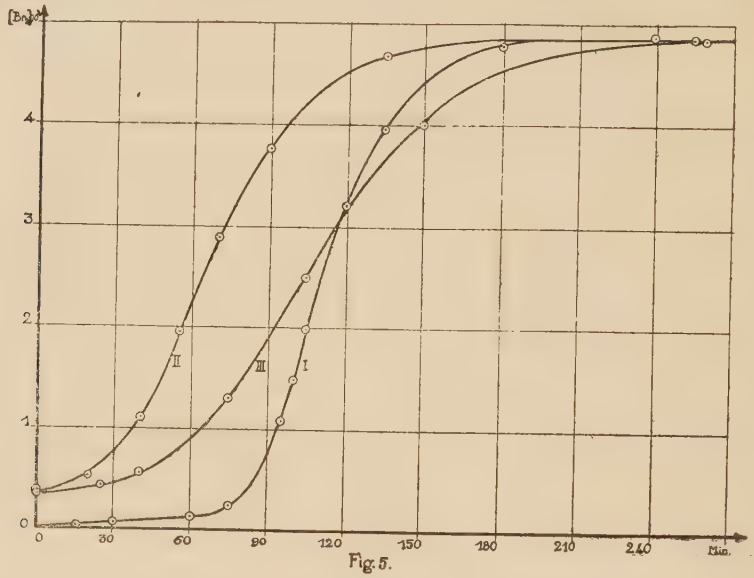


Fig. 5.

Décomposition du dibromure. Lampe 1 500 bougies
Concentrations initiales : $[ABr^2] = 0{,}01\text{-}n$ $[A] = 0{,}015\text{-}n$
Influence de l'intensité lumineuse :
Courbe I : Intensité 1.
Courbe II : Intensité 1/2.
Courbe III : Intensité 1/4.

TABLEAU XIII

Lampe 1 500 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Température 25°.

Solution : Nitrile 0,1011-n Br^2 0,01-n environ.

Intensité : 1			Intensité : 0,5			Intensité : 0,25		
Temps minutes	$(a-x)\cdot 10^5$	$(k_1+k_2')\cdot 10^4$	Temps minutes	$(a-x)\cdot 10^5$	$(k_1+k_2')\cdot 10^4$	Temps minutes	$(a-x)\cdot 10^5$	$(k_1+k_2')\cdot 10^4$
0	972		0	974		0	964	
5	905	178	5	925	127	5	933	80
15	784	185	15	841	120	60	661	84
30	636	190	31	714	134	105	512	82
50	487	202	45	623	134	135	436	86
			60	545	129			
$K = 24\cdot 10^{-3}$			$K = 24\cdot 10^{-3}$			$K = 24\cdot 10^{-3}$		
$k_1 + k_2' = 192\ 10^{-4}$ moyenne			$k_1 + k_2' = 129\cdot 10^{-4}$ moyenne			$k_1 + k_2' = 83\cdot 10^{-4}$ moyenne		
$k_1 = 155\cdot 10^{-4}$ $k_2 = 37\cdot 10^{-5}$			$k_1 = 104\cdot 10^{-4}$ $k_2 = 25\cdot 10^{-5}$			$k_1 = 67\cdot 10^{-4}$ $k_2 = 16\cdot 10^{-5}$		

TABLEAU XIV

Résumé

Intensité	$k_1 \cdot 10^4$	Rapports		$k_2 \cdot 10^5$	Rapports	
1	155	1,49	2,31	37	1,48	2,31
1/2	104	1,55		25	1,56	
1/4	67			16		

TABLEAU XV

Lampe 1500 bougies à 30 cm. Lumière bleue. Température 25°.

Solution : Dibromure 0,01-n. Nitrile 0,015-n

$[Br^2] \cdot 10^4$	I_0 Δt_1 min.	$\frac{I_0}{2}$ Δt_2 min.	$\frac{I_0}{4}$ Δt_3 min.	$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$	$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_3}$	$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_3}$
5	8,5	18,5	30,0	2,18	1,62	3,53
10	6,2	10,0	15,0	1,61	1,50	2,42
15	5,0	8,0	13,0	1,60	1,63	2,60
20	5,9	8,0	12,0	1,35	1,50	2,04
25	6,1	9,0	12,5	1,47	1,39	2,05
30	8,0	10,5	15,0	1,31	1,43	1,87
35						
Rapports moyens.....				1,47	1,49	2,19

Influence de la température. — Pour déterminer cette influence, des mesures ont été faites à 15° et à 25° dans des conditions où l'absorption de la lumière était complète. Nous ne donnons dans le tableau XVI que les valeurs moyennes des constantes et leurs rapports.

TABLEAU XVI

Nitrile 0,1011-n. Br^2 0,01-n. Lumière bleue.

Température	Lampes 300 bougies à 35 cm.		Lampes 400 bougies à 45 cm.		Rapports	
	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^5$	$k_2 \cdot 10^6$	$\frac{k_1(25°)}{k_1(15°)}$	$\frac{k_2(25°)}{k_2(15°)}$
25°	536	118	442	97	1,37; 1,40	1,95; 1,98
15°	392	60,6	316	49		

Le coefficient thermique est donc égal à 1,39 pour la formation du dibromure et à 1,96 pour sa décomposition. Le rapport de ces deux nombres (1,4) concorde bien avec celui des deux constantes d'équilibre qui a été trouvé directement (1,41).

Rendement photochimique. — Il résulte évidemment de tout ce qui précède que le rendement quantique de chacune des deux réactions inverses varie avec les conditions expérimentales. Sa valeur exacte présente ainsi peu d'intérêt et nous ne l'avons pas déterminée. Nous nous sommes contentés de déduire sa valeur approximative d'une comparaison de nos résultats avec ceux qui ont été obtenus pour l'acide cinnamique, par Berthoud et Béraneck qui ont opéré dans des conditions analogues aux nôtres. Nous sommes ainsi arrivés à la conclusion que dans l'addition du brome au nitrile, il se forme environ 90 molécules de dibromure, pour chaque quantum de lumière bleue absorbée, quand la solution contient 0,01 mol.-gr. de brome par litre et que la lampe de 300 bougies est placée à 30 centimètres de la cuve.

Pour la décomposition du dibromure, le rendement quantique est du même ordre de grandeur. Il est notablement plus élevé quand la concentration du nitrile est faible. Il est au contraire plus petit quand cette concentration est forte.

III. — PARTIE THÉORIQUE

La vitesse de l'addition du brome au nitrile de l'acide α-phénylcinnamique (abstraction faite de la réaction inverse) suit les mêmes lois que l'addition du brome à l'acide cinnamique ou au stilbène. Il y a donc lieu d'admettre le même processus qu'il suffira de compléter pour rendre compte de la réversibilité de notre réaction.

Berthoud et Béraneck [1] ont montré que les résultats expérimentaux obtenus avec l'acide cinnamique ou le stilbène s'expliquent si on admet le mécanisme suivant :

La lumière dissocie les molécules de brome, puis les atomes Br s'unissent aux molécules de l'accepteur pour former un composé instable ABr qui réagit lui-même avec le brome moléculaire en formant le dérivé dibromé et en régénérant le brome atomique. Ces deux réactions se répètent alternativement plusieurs fois, ce qui explique le rendement quantique élevé. La disparition des atomes de brome ou des molécules instables ABr, par laquelle les chaînes de réactions sont coupées, peut se faire par les réactions suivantes :

a) $2Br \rightarrow Br^2$, *b*) $ABr + Br \rightarrow ABr^2$, *c*) $2ABr \rightarrow A^2Br^2$.

Pour rendre compte des faits, il faut admettre que les deux premières sont négligeables relativement à la troisième. Enfin, les molécules ABr peuvent aussi se dissocier spontanément.

---

[1] *Loc. cit.*

Ce processus est représenté par les réactions suivantes :

1) $Br^2 + h\nu \rightarrow 2Br$, 2) $A + Br \rightarrow ABr$, 3) $ABr + Br^2 \rightarrow ABr^2 + Br$
4) $2ABr \rightarrow A^2Br^2$, 5) $ABr \rightarrow A + Br$.

En appliquant la loi de Draper-Grotthus au phénomène photochimique primaire et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on obtient, dans le cas où l'absorption de la lumière est faible, les deux égalités suivantes, qui déterminent l'état stationnaire du brome atomique et du composé ABr :

X $$d[Br] : dt = k_1 I_0 i[Br^2] - k_2[A][Br] + k_3[ABr][Br^2] + k_5[ABr] = 0$$

XI $$d[ABr] : dt = k_2[A][Br] - k_3[ABr][Br^2] - k_4[ABr]^2 - k_5[ABr] = 0.$$

De ces deux égalités, on déduit :

XII $$[ABr] = \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}$$

d'où :

XIII $$\frac{dA[Br^2]}{dt} = k_3[ABr][Br^2] = k_3\sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2]^{3/2}.$$

Si l'absorption est totale, le terme $k_1 I_0 i[Br^2]$ de l'égalité X doit être remplacé par $k_1 I_0$ et la formule XIII devient :

XIII' $$\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2].$$

Ces deux formules concordent avec celles qui ont été trouvées expérimentalement.

La vitesse de la décomposition du dibromure est donnée, comme nous l'avons vu plus haut, quand l'absorption de la lumière est faible, par la relation :

$$-\frac{d[ABr^2]}{dt} = k \cdot I_0^{1/2}\frac{[Br^2]^{1/2}}{[A]}.$$

D'autre part, des égalités X et XI, on déduit :

XIV $$[Br] = \frac{k_3[Br_2] + k_4[ABr] + k_5}{k_2[A]} \cdot \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}.$$

On voit que la concentration du brome atomique, donnée par cette relation, varie comme la vitesse de décomposition du dibromure, en raison directe de $I_0^{1/2}$ et en raison inverse de [A]. Cette coïncidence remarquable ne doit pas être fortuite ; elle nous paraît indiquer que le brome atomique joue un rôle actif dans la photolyse du dibromure et jette ainsi une certaine lumière sur le mode d'action du brome agissant comme sensibilisateur. L'hypothèse la plus vraisemblable est qu'un atome de brome réagit avec une molécule de dibromure suivant l'équation :

6) $$ABr^2 + Br \rightarrow ABr + Br^2.$$

La vitesse de décomposition du dibromure serait ainsi donnée par la relation :

$$\text{XV} \quad -\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_6[ABr^2][Br] = k_6 \cdot \frac{k_3[Br^2] + k_4[ABr] + k_5}{k_2[A]} \cdot \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}[ABr^2].$$

Si cette égalité correspond bien aux faits expérimentaux en ce qui concerne l'influence de I_0, de ABr_2 et de A, il semble, au premier abord, qu'il n'en est plus de même quant à l'influence du brome. Remarquons toutefois que le rendement quantique dans la formation du dibromure étant très élevé (environ 100), le terme $k_2[ABr]$ doit être beaucoup plus faible (environ 100) que $k_3[Br_2]$ et, par conséquent négligeable. D'autre part, il est probable que les molécules instables ABr se dissocient dans leurs chocs avec les molécules du dissolvant, beaucoup plus rapidement qu'elles ne réagissent avec le brome dont la concentration est très faible. S'il en est ainsi, le terme $k_3[Br_2]$ peut lui-même être négligé relativement à k_5 et la formule précédente se réduit à :

$$\text{XVI} \quad -\frac{d[ABr^2]}{dt} = \frac{k_6 k_5}{k_2[A]} \cdot \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}[ABr^2] = kI_0^{1/2} \cdot \frac{[Br^2]^{1/2}}{[A]}$$

qui devient quand l'absorption est totale :

$$\text{XVII} \quad -\frac{d[ABr^2]}{dt} = k \cdot \frac{I_0^{1/2}}{[A]} \cdot [ABr^2].$$

Ces deux formules sont précisément celles qui ont été trouvées empiriquement.

Il y a lieu de remarquer cependant que, dans le calcul de [Br] et de [ABr], il a été fait abstraction de la réaction 6. Pour en tenir compte, il suffit d'introduire le terme $k_6[ABr_2][Br]$ avec le signe + dans l'égalité XI et avec le signe — dans X.

Le calcul de [ABr] conduit ainsi de nouveau à la formule XII et, par conséquent, la vitesse d'addition du brome (considérée isolément), est également inchangée ; elle est encore donnée par la relation XIII. Mais la formule XIV qui exprime la concentration du brome atomique est modifiée et devient :

$$\text{XVIII} \quad [Br] = \frac{k_3[Br^2] + k_4[ABr] + k_5}{k_2[A] + k_6[ABr^2]} \cdot \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}.$$

En faisant les mêmes simplifications que précédemment, on en déduit l'expression suivante de la vitesse de décomposition du dibromure :

$$\text{XIX} \quad -\frac{d[ABr^2]}{dt} = \frac{k_6 k_5}{k_2[A] + k_6[ABr^2]} \cdot \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[Br^2]^{1/2}[ABr^2] \quad \text{(Faible absorption)}$$

ou bien :

$$\text{XIX}' \quad -\frac{d[ABr^2]}{dt} = \frac{k_6 k_5}{k_2[A] + k_6[ABr^2]} \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2}[ABr^2] \quad \text{(Absorption totale).}$$

Ces deux égalités diffèrent de XVI et XVII par le terme $k_6[ABr_2]$ au dénomina-

teur. En fait, l'influence de ce terme semble se manifester nettement dans l'équilibre photochimique, mais non dans les mesures de vitesse.

Des égalités XIII et XIX ou XIII' et XIX', on déduit la condition d'équilibre :

$$\frac{k_6 k_5 [ABr^2]}{k_2[A] + k_6[ABr_2]} = k_3[Br^2]$$

qui peut être mise sous la forme :

$$\frac{([A] + \frac{k_6}{k_2} \cdot [ABr^2])[Br^2]}{[ABr^2]} = \frac{k_6 k_5}{k_2 k_3} = K'.$$

On voit que cette relation correspond à la formule II trouvée empiriquement. Il y a cependant une grave difficulté. La valeur de K' obtenue expérimentalement est égale à 0,025 et m à 1,5 environ (form. II). Si donc m représentait le quotient $k_6 : k_2$, le rapport $k_5 : k_3$ serait égal à 0,025 : 1,5 soit à 0,016. Lorsque la concentration du brome est 0,01-n, le terme $k_3[Br_2]$ serait donc égal à k_5 : 1,6. Il ne serait donc pas négligeable relativement à k_5, comme nous l'avons admis.

D'autre part, si réellement $k_6 : k_2$ était égal à m soit à 1,5, le coefficient k_6 serait plus grand que k_2 et l'influence du terme $k_6[ABr_2]$ devrait être sensible dans nos mesures de la vitesse de formation du dibromure, avec un faible excès de nitrile. Il ne serait pas nécessaire dans le calcul des coefficients de vitesse de tenir compte de la décroissance de [A] pendant la réaction, ainsi que nous avons dû le faire (form. V), puisque la somme $k_2[A] + k_6[ABr_2]$ qui, d'après la formule XIX, doit remplacer $k_2[A]$ dans l'expression de la vitesse, irait en croissant au lieu de diminuer.

Dans les expériences relatives à la décomposition du dibromure, en présence d'un peu de brome ajouté dès le début, la vitesse de la réaction, d'après la formule XVI, devrait être tout d'abord très rapide, puisque [A] est presque nul, puis se ralentir à mesure que [A] croît. En réalité les choses ne se passent pas ainsi. La vitesse, d'abord très faible, s'accélère peu à peu et l'addition d'une petite quantité de nitrile n'a pas une action retardatrice notable. Il n'y a ralentissement que plus tard, en raison de la réaction inverse, quand on se rapproche de l'état d'équilibre (Graphique 3). Il semble donc, au premier abord, qu'ici se manifeste l'influence retardatrice correspondant au terme $k_6[ABr_2]$ de la formule XIX. Cependant l'allure du début n'est pas celle que fait prévoir cette formule, d'après laquelle la vitesse devrait être indépendante de $[ABr_2]$ quand [A] est nul ou très faible. En fait, comme nous l'avons vu, cette vitesse croît déjà dans la période d'induction à peu près en raison directe de la concentration du dibromure.

Enfin nous avons signalé aussi que dans cette première phase de la photolyse, la vitesse ne varie pas proportionnellement à $I_0^{1/2}$ et $[Br_2]^{1/2}$ (Tableaux XII et XV).

Tous ces faits nous semblent indiquer que si le processus donné plus haut représente bien l'essentiel du phénomène quand le nitrile est en grand excès, d'autres réactions, de caractères secondaires, interviennent et ont une influence d'autant

plus marquée que la concentration du nitrile ou celle du brome sont plus faibles. Nous sommes enclins à penser que c'est à ces réactions secondaires, beaucoup plus qu'au changement de la concentration du brome atomique résultant de la réaction (6) qu'il faut attribuer les écarts à la loi d'action de masse correspondant au terme $m[ABr_2]$ de la formule II. Celle-ci ne serait donc qu'une formule empirique.

Il nous paraît probable que l'addition du brome ou la décomposition du dérivé dibromé s'effectue toujours suivant le même mécanisme (réactions (2), (3) et (6)), par l'action du brome atomique et formation du composé intermédiaire ABr, mais que la disparition des molécules ou des atomes actifs (ABr et Br) ne résulte pas en toutes circonstances de la seule réaction (5), ainsi que nous l'avons admis.

D'après la formule XIV, la concentration du brome atomique varie en raison inverse de celle du nitrile, tandis que celle de ABr en est indépendante. On conçoit donc que si [A] est très faible, [Br] peut croître à tel point que la réaction :

$$(7) \qquad 2Br \rightarrow Br^2,$$

cesse d'être négligeable relativement à (5) et devient même prépondérante. On calcule aisément que, dans ce dernier cas, la vitesse de la photolyse du dibromure serait dès le début proportionnelle à $[ABr_2]$ ainsi que cela a été constaté expérimentalement.

Nous avons vu, d'autre part, que le brome disparaît dans une réaction secondaire, probablement en réagissant avec l'hydrogène des noyaux benzéniques. Si, comme il est vraisemblable, la vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration du brome atomique, elle doit prendre relativement à (5) ou à (7), dont les vitesses (quand l'absorption de la lumière est faible et [A] constant), croissent proportionnellement à $[Br^2]$, une importance d'autant plus grande que la concentration du brome est plus faible. Si cette réaction était la seule par laquelle le brome atomique disparaît, la vitesse de l'addition du brome au nitrile et celle de la décomposition du dibromure serait proportionnelle à $[Br_2]$ et à I_0. Or, c'est bien ce qui semble se vérifier pour la photolyse de ABr_2 quand la concentration du brome est très faible (Tableaux XII et XV). Ce n'est que lorsque cette concentration est suffisamment élevée que la vitesse devient approximativement proportionnelle à $I_0^{1/2}$. Il n'est pas invraisemblable que là peut se trouver l'explication du fait que la vitesse de formation ou de décomposition du dibromure, dans toutes nos expériences, croît un peu plus rapidement que la racine carrée de l'intensité lumineuse.

RÉSUMÉ

La réaction entre le brome et le nitrile de l'acide α-phénylcinnamique a été étudiée à la lumière et dans l'obscurité. Elle est réversible, comme Bauer et Moser, ainsi que Plotnikow l'ont déjà constaté. Cependant, dans l'obscurité, les deux réactions inverses sont beaucoup plus lentes que Bauer et Moser ne l'ont cru, car ils n'ont pas opéré dans une obscurité complète.

Nos résultats concernant la réaction photochimique diffèrent totalement de ceux de Plotnikow.

La vitesse de l'addition du brome au nitrile (considérée isolément et indépendamment de la réaction inverse) est exprimée par les égalités suivantes :

$$\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2}[Br^2]^{3/2} \qquad \text{(Absorption faible)}$$

$$\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_1 I_0^{1/2}[Br^2] \qquad \text{(Absorption totale)}$$

Le coefficient thermique est égal à 1,4.

La décomposition photochimique du dibromure ne se produit qu'en présence du brome agissant comme sensibilisateur optique.

Quand le nitrile est en grand excès, la vitesse de cette réaction est exprimée par les formules suivantes :

$$-\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_2 I_0^{1/2}\frac{[ABr^2][Br^2]^{1/2}}{[A]} \qquad \text{(Absorption faible),}$$

$$-\frac{d[ABr^2]}{dt} = k_2 I_0^{1/2}\frac{[ABr^2]}{[A]} \qquad \text{(Absorption totale).}$$

Quand le nitrile n'est pas en grand excès, ces formules ne sont plus qu'une expression approximative de la vitesse.

Le coefficient thermique est égal à 1,96.

L'équilibre photochimique est indépendant de l'intensité lumineuse. Il est déterminé par la relation empirique :

$$\frac{([A] + m[ABr^2])[Br^2]}{[ABr^2]} = K'$$

qui devient, lorsque le nitrile est en grand excès :

$$\frac{[A][Br^2]}{[ABr^2]} = K.$$

Un processus qui permet de rendre compte de l'action sensibilisatrice du brome et de l'ensemble des résultats obtenus dans les expériences faites avec un excès suffisant de nitrile, a été donné.

Quand le nitrile n'est plus en grand excès ou que la concentration du brome est très faible, des réactions secondaires relativement auxquelles on ne peut faire que des hypothèses, prennent une influence sensible ou même prépondérante et la cinétique du phénomène est plus ou moins profondément modifiée.

DEUXIÈME PARTIE

CINÉTIQUE DE L'OXYDATION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE PAR L'OXYGÈNE LIBRE DANS L'OBSCURITÉ ET SOUS L'ACTION DE LA LUMIÈRE

I. — INTRODUCTION

La cinétique de cette réaction :

$$4IH + O^2 \rightarrow 2H^2O + 2I^2,$$

a déjà fait l'objet de plusieurs recherches expérimentales. Plotnikow qui a opéré avec des solutions d'iodure de potassium additionnées d'acide chlorhydrique et traversées par un courant d'oxygène, est arrivé à la conclusion que la vitesse de la réaction dans l'obscurité, est exprimée par l'égalité :

$$\frac{d[I^2]}{dt} = k[ClH]^{2/3}[IK]^{2/3}[O^2].$$

D'après Plotnikow (1), cette relation s'appliquerait aussi à la réaction photochimique dont la vitesse serait en outre proportionnelle à l'intensité lumineuse.

Nous aurons dans la suite à signaler d'autres résultats obtenus par Plotnikow et son élève N. von Strachow.

Les expériences de Padoa et Mlle Vita (2) ont montré que l'effet photochimique de plusieurs radiations de fréquences différentes agissant simultanément est

---

(1) *Lehrb. d. Photochemie*, p. 210, 298, 388 (1920) ; *Zeit. phys. Chem.*, **58**, 214 (1907) ; **64**, 215 (1908) ; **111**, 171 (1924).

(2) *Gazzetta*, **54**, 1147 (1924). Notre travail était à peu près terminé quand Padoa a publié les résultats de ses dernières recherches, faites avec Mlle Vita (*Gazzetta*, **56**, 375 (1926), et suivant lesquelles la vitesse de l'oxydation de IH serait simplement proportionnelle à l'intensité de la lumière. Contentons-nous de remarquer ici que si ces auteurs ont été conduits à cette conclusion qui est en contradiction avec nos résultats ainsi qu'avec ceux de Winther, c'est qu'ils n'ont pas tenu compte de l'action sensibilisatrice de l'iode.

inférieur à la somme de leurs effets isolés. Nous verrons plus loin comment ce fait peut s'expliquer.

Winther [1] dont les mesures très soigneusement exécutées ont porté aussi sur des solutions d'iodure additionnées d'acide chlorhydrique et traversées par un courant gazeux (air, oxygène pur ou mélangé à l'air), a obtenu des résultats différents de ceux de Plotnikow. D'après Winther la vitesse de l'oxydation dans l'obscurité croît avec la concentration de l'iode selon la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 + k_2 x$$

dans laquelle x représente la concentration de l'iode. L'auteur en a conclu que deux réactions se produisent simultanément, l'une dans laquelle les ions I' sont directement oxydés, l'autre catalysée par l'iode et dans laquelle ce sont les ions I_3' qui subissent l'oxydation.

Les coefficients k_1 et k_2 dépendent des concentrations de l'iodure, de l'acide et de l'oxygène et seraient donnés par les égalités :

$$k_1 = 2{,}86[\mathrm{ClH}]\,[\mathrm{IK}]^2[\mathrm{O}^2]^{1,5}.10^{-1,51[\mathrm{IK}]^{1/3}}$$

$$k_2 = 2{,}28[\mathrm{ClH}]^{1/2}[\mathrm{IK}]^4[\mathrm{O}^2]^{0,75}.10^{-3,17[\mathrm{IK}]^{1/3}}$$

Dans ses expériences relatives à la réaction photochimique effectuées avec de la lumière monochromatique de différentes longueurs d'onde (comprises entre 436 et 254 $m\mu$), Winther a cru constater que si l'intensité lumineuse va en croissant, la vitesse de la réaction augmente d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement et décroît finalement après avoir passé par un maximum. D'autre part, l'influence sur la vitesse des concentrations de IK, ClH et O^2, serait exprimée par un facteur égal à :

$$\mathrm{K} = 1{,}52\cdot 10^8[\mathrm{ClH}]^{1/2}[\mathrm{IK}]^4[\mathrm{O}^2]^{0,75}.10^{-4,53[\mathrm{IK}]^{1/3}}.$$

Quant à l'influence de l'iode qui joue le rôle de sensibilisateur, elle ne ressort pas des mesures de Winther qui a opéré avec des solutions contenant de l'iode dès le début et qui absorbaient à peu près totalement la lumière incidente.

Winther a tenté d'expliquer ses résultats en admettant que la lumière absorbée par les molécules I_3' qui se trouvent, en raison de l'agitation thermique, dans un état énergétique suffisamment élevé, se transmet, par radiations secondaires de courtes longueurs d'onde, aux ions I' et les rend actifs. Nous ne discuterons pas ici ces hypothèses, car il nous semble évident qu'en présence des résultats établis par nos recherches, elles ne peuvent être maintenues.

Les mesures de Winther n'ont pas une précision suffisante pour qu'on puisse en conclure que la vitesse passe par un maximum quand l'intensité de la lumière va en croissant. Les points représentant ses résultats expérimentaux (page 257 de son mémoire), forment un essaim très dispersé et ne déterminent pas exactement

---

[1] *Zeit. phys. Chem.*, **108**, 236 (1924) ; **113**, 275 (1926).

la courbe des variations de la vitesse en fonction de l'intensité lumineuse. Ils ne se groupent guère mieux autour de celle que Winther a tracée, que de part et d'autre d'un arc de parabole figurant une variation de la vitesse proportionnelle à la racine carrée de l'intensité.

Il nous a donc paru utile de reprendre l'étude expérimentale de cette réaction, intéressante pour le problème de la sensibilisation par les halogènes. Nous avons étudié la réaction dans l'obscurité et sous l'action de la lumière.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nos expériences ont porté toutes sur des solutions d'iodure de potassium et d'acide sulfurique. La quantité d'iode libéré dans chaque série de mesures était suffisamment faible et les concentrations des ions I' et $H^{\cdot}$ assez élevées pour qu'on puisse considérer celles-ci comme invariables pendant le cours de la réaction.

La solution était contenue, pour les mesures à l'obscurité, dans des flacons à trois tubulures entourés de toile noire et, pour les réactions à la lumière, dans des cuves à faces parallèles (épaisseur 2,5 cm.). L'air ou l'oxygène était amené par un tube plongeant dans la solution et muni latéralement, vers son extrémité, d'une petite ouverture. L'air était prélevé au dehors et l'oxygène préparé par décomposition de chlorate de potassium purissimum et abandonné pendant 48 heures dans un gazomètre avant emploi. Avant d'entrer dans la cuve à réaction, le gaz passait dans une solution de soude caustique et au sortir de la cuve, il traversait une solution concentrée d'iodure de potassium. Nous avons pu constater ainsi que la quantité d'iode entraîné par le courant gazeux était négligeable et même presque toujours inappréciable.

La marche de la réaction était suivie par titrages au moyen du thiosulfate. Les titrages ont été effectués sur 5 ou 10 centimètres cubes de solution qui étaient tout d'abord neutralisés par une solution de bicarbonate de sodium, suivant les prescriptions de Winther qui a constaté que les résultats obtenus avec les solutions très acides sont inexacts. Notons qu'il faut employer pour cette neutralisation du bicarbonate tout à fait exempt de carbonate.

Réaction thermique

Influence de l'iode. — Nos résultats relatifs à la réaction obscure diffèrent de ceux de Winther, spécialement en ce qui concerne l'influence de l'iode. D'après nos mesures les variations de la vitesse en fonction de la concentration de cet élément, sont exprimées de manière très satisfaisante par l'égalité :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 + k_2 x^{1/2}. \tag{1}$$

Les coefficients k_1 et k_2 dépendent des concentrations de IK, SO^4H^2 et O^2, ainsi que nous le verrons dans la suite.

Par intégration de l'égalité (1), on obtient une relation compliquée qui ne se prête pas au calcul de k_1 et k_2. Pour déterminer ces constantes, nous avons cherché par tâtonnements la valeur qu'il faut donner à k_1 pour que k_2 reste constant dans une série de mesures. La valeur de k_1 étant ainsi fixée, il est facile de calculer celle de k_2. Par intégration de l'expression :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 x^{1/2}$$

on obtient :

$$k_2 = \frac{2}{t_2 - t_1}\left(x_2^{1/2} - x_1^{1/2}\right). \tag{2}$$

Cette formule ne donne pas les valeurs de k_2 satisfaisant à l'égalité (1), puisque k_1 a été omis. Pour en tenir compte, il suffit de retrancher de x_2 le produit $k_1(t_2 - t_1)$, représentant la quantité d'iode libéré pendant le temps $t_2 - t_1$ par la réaction de vitesse constante k_1, et de remplacer dans l'égalité précédente (2) x_2 par la différence

$$x_2' = x_2 - k_1(t_2 - t_1) = x_2 - k_1 \Delta t.$$

Ce mode de calcul, sans être absolument rigoureux, est cependant suffisamment précis, car le terme $k_1(t_2 - t_1)$ est petit par rapport à $x_2 - x_1$ dès que la concentration de l'iode n'est plus très faible.

Nous donnons dans le tableau I les résultats de quelques unes de nos séries de mesures. Les valeurs attribuées à k_1 sont indiquées en tête. Les constantes k_1 et k_2 ont été calculées en prenant la minute comme unité de temps et les concentrations de l'iode sont exprimées en milli-équivalents par litre.

On voit que les valeurs de k_2 restent sensiblement constantes pendant le cours de la réaction. Il en est de même dans toutes les autres séries de mesures, pour lesquelles nous ne donnons dans les tableaux II à V que les constantes moyennes. Les variations plus ou moins régulières qu'on observe dans quelques séries, sont en réalité peu importantes si on les compare à celles de la concentration de l'iode. Ainsi, par exemple, dans la série 1, k_2 varie de 82.10^{-5} à 71.10^{-5}, soit de 15 % environ, tandis que la concentration de l'iode s'accroît de $0,91.10^{-3}$ à $36,87\ 10^{-3}$, soit dans le rapport de 1 à 40 environ.

Il y a donc lieu d'admettre, avec Winther, l'existence de deux réactions simultanées, l'une indépendante de l'iode et l'autre catalysée par cet élément. Toutefois, la vitesse de cette dernière n'est pas proportionnelle à la concentration de l'iode, comme cet expérimentateur a cru l'observer, mais à sa racine carrée.

Dans les tableaux II à IV, nous avons groupé les constantes moyennes obtenues, de manière à mettre en évidence l'influence des concentrations des substances qui interviennent dans la réaction et de la température. Il est à remarquer que la constante k_1 qui est presque négligeable sauf au début de la réaction, ne peut être déterminée avec précision. Les lois qui semblent régir ses variations sont donc douteuses

TABLEAU I

Réaction thermique. Température 15°

Série 1. $SO^4H^2$2-*n*., IK-*n*., air. $k_1 = 36 . 10^{-5}$

Temps (heures)	x	$x - k_1 \Delta t$	$k_2 . 10^5$
18	0,91	0,52	82
42	2,91	2,39	81
72	6,59	5,94	76
114	13,37	12,46	73
126	15,65	15,39	75
138	18,12	17,86	69
168	24,44	23,79	72
192	30,40	29,88	71
216	36,87	36,35	
Moyenne			75

Série 2. $SO^4H^2$0,5-*n*., IK-*n*., air. $k_1 = 36 . 10^{-5}$

Temps (heures)	x	$x - k_1 \Delta t$	$k_2 . 10^5$
18	0,72	0,33	44
42	1,87	1,35	44
114	6,99	5,44	40
138	9,11	8,59	40
186	14,00	12,96	40
264	23,37	21,68	38
294	27,38	26,73	35
336	33,08	32,17	34
360	36,52	36,00	
Moyenne			39

Série 3. $SO^4H^2$2-*n*, IK2-*n*., air. $k_1 = 51 . 10^{-5}$

Temps (heures)	x	$x - k_1 \Delta t$	$k_2 . 10^5$
24	1,58	0,85	95
36	2,90	2,53	96
48	4,57	4,20	98
60	6,57	6,20	98
66	7,68	7,50	98
72	8,96	8,68	96
84	11,41	11,04	100
87	12,12	12,03	103
93	13,64	13,46	
Moyenne			99

Série 4. $SO^4H^2$0,5-*n*, IK-*n*., Oxygène. $k_1 = 40.10^{-4}$

Temps (heures)	x	$x - k_1 \Delta t$	$k_2 . 10^5$
4	1,35	0,39	189
7	2,49	1,77	180
10	3,75	3,03	178
16	6,54	5,09	168
18,25	7,69	7,15	180
21	9,20	8,54	177
23	10,34	9,86	183
25	11,56	11,08	
Moyenne			180

et nous les donnons entre parenthèses. Cette réserve faite, l'examen des tableaux conduit aux conclusions suivantes.

Influence de l'acide. — La vitesse de la réaction catalysée par l'iode, croît proportionnellement à la racine carrée de la concentration de l'acide.

(Le terme k_1 semble être indépendant de cette concentration).

Influence de l'oxygène. — La vitesse de la réaction catalysée est environ cinq fois plus grande avec l'oxygène pur qu'avec l'air. D'autre part, Winther a vérifié que la solubilité de l'oxygène, dans les solutions acides d'iodure, suit à peu près la loi de Henry. L'ordre de la réaction relativement à l'oxygène est donc très voisin de l'unité.

(La vitesse k_1 semble croître plus rapidement que la concentration de l'oxygène).

TABLEAU II

Influence de [SO^4H^2]

[SO^4H^2]	$k_1.10^5$	Rapports	$k_2.10^5$	Rapports	Ordre
IK–*n*. 15°, Air					
0,5–*n*	36	1	39	1,33	0,41
n	36	1	52	1,45	0,53
2–*n*	36		75		
IK–*n*. 25°, Air					
0,5–*n*	50	1	72	2,04	0,51
2–*n*	50		147		
IK–*n*. 15°, Oxygène					
0,5–*n*	402	1.	180	2,20	0,57
2–*n*	402	1.	400		

TABLEAU III

Influence de [O^2]

—	k_1 10^5	Rapports	$k_2.10^5$	Rapports	Ordre
SO^4H^22–*n*., IK2–*n*, 15°					
Oxygène	570	11,20	510	5,10	1,01
Air	51		99		
SO^4H^22–*n*., IK–*n*, 15°					
Oxygène	402	11,18	400	5,33	1,04
Air	36		75		
SO^4H^22–*n*., IK0,5–*n*., 15°					
Oxygène	285	11,40	220	4,80	0,98
Air	25		46		
SO^4H^20,5–*n*, IK–*n*., 15°					
Oxygène	402	11,18	180	4,62	0,95
Air	36		39		

Influence de l'iodure. — Dans les conditions où nous avons opéré, l'ordre relativement à l'iodure, de la réaction principale, catalysée par l'iode, est inférieur à l'unité. Il décroît quand la concentration de l'iodure augmente.

(La vitesse k_1 de la réaction non catalysée croît aussi plus lentement que cette concentration).

TABLEAU IV

Influence de [IK]

[IK]	k_1 10^5	Rapports	$k_2.10^5$	Rapports	Ordre
SO^4H^22–*n*, Air, 15°					
0,5–*n*	25	1,44	46	1,63	0,70
n	36	1,42	75	1,25	0,32
2–*n*	51		99		
SO^4H^22–*n*, Oxygène, 15°					
0,5–*n*	285	1,41	220	1,82	0,86
n	402	1,43	400	1,27	0,34
2–*n*	576		510		

TABLEAU V

Influence de la température

Tempér.	k_1 10^5	Rapports	k_2 10^5	Rapports
SO^4H^22–*n*, IK–*n*, Air				
15°	36	1,4	75	1,95
25°	50		147	
SO^4H^20,5–*n*., IK–*n*., Air				
15°	36	1,4	39	1,85
25°	50		72	

Influence de la température. — Le coefficient thermique de la réaction catalysée est égal à 1,9 entre 15° et 25°.

(Celui de la réaction non catalysée semble plus faible et voisin de 1,4).

Réaction photochimique

La réaction n'étant pas très photosensible, nous avons, pour abréger la durée des expériences, opéré avec de fortes intensités lumineuses et des concentrations relativement élevées d'iodure et d'acide sulfurique.

La source de lumière était une lampe Philips de 1 500, de 3 000 ou de 4 000 bougies. La plupart des expériences ont été faites en lumière rouge avec un filtre constitué par une solution d'iode 0,1-*n* contenue dans une cuve d'un centimètre d'épaisseur. Nous étions sûrs ainsi de ne faire agir que les rayons dont l'absorption par l'iode est faible et, par conséquent, proportionnelle à la concentration de cet élément. Un certain nombre de mesures ont été faites avec la lumière bleue, fortement absorbée par les solutions d'iode.

Dans les conditions où nous avons opéré, la vitesse de la réaction photochimique était au moins dix fois supérieure à celle de la réaction thermique. Cette dernière a été négligée dans les calculs. Nous verrons dans la partie théorique que cette manière de faire se justifie.

Action de la lumière rouge (faible absorption). — Nous ne donnerons les résultats détaillés que pour quelques-unes de nos séries de mesures (Tableau VI). Pour les autres, nous nous contenterons d'indiquer les constantes moyennes qui sont groupées dans les tableaux VII à XI de manière à mettre en évidence l'influence des différents facteurs, dont la vitesse de la réaction dépend.

Influence de l'iode. — La vitesse de la réaction sous l'influence de la lumière rouge est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'iode. On voit, en effet, dans le tableau VI que le coefficient k, calculé par la formule des réactions semimoléculaires (2), reste sensiblement constant pendant le cours de la réaction. Toutefois, les valeurs du début sont ordinairement un peu trop fortes, sans que nous puissions en indiquer la cause. Il ne semble pas qu'elle doive être attribuée, comme dans l'oxydation thermique, à une réaction secondaire dont la vitesse serait indépendante de la concentration de l'iode.

Influence de l'iodure. — D'après le tableau VII, la vitesse de la réaction croît avec la concentration de l'iodure, d'abord rapidement, puis plus lentement. L'ordre relativement à ce sel a varié dans nos expériences, entre 1,55 et 0,55.

Influence de l'oxygène. — La vitesse croît à peu près proportionnellement à la concentration de l'oxygène (tableau VIII). L'ordre relativement à cet élément est cependant un peu inférieur à l'unité (moyenne 0,89).

Influence de l'acide. — La vitesse croît à peu près proportionnellement à la racine carrée de la concentration de l'acide (tableau IX).

TABLEAU VI

Lampe 1500 bougies à 20 cm. Lumière rouge

Temps (minutes)	x	$k.10^4$	Temps (minutes)	x	$k.10^4$	Temps (minutes)	x	$k.10^4$
Série 1. $SO^4H^2 2-n.$, IK-$n.$, Air., 15°			Série 2. $SO^4H^2 0,5-n.$, IK-$n.$, Air, 15°			Série 3. $SO^4H^2 0,5-n.$, IK-$n.$, Air, 25°		
60	0,48	155	120	0,40	74	60	0,22	94
120	1,34	153	180	0,73	75	180	1,06	86
240	4,31	133	300	1,71	79	300	2,39	92
300	6,12	137	420	3,18	76	420	4,39	87
360	8,31	137	540	5,02	74	480	5,56	90
390	9,54	132	600	6,07	75	540	6,90	86
420	10,80	130	660	7,23	73	660	9,86	83
450	12,13	132	750	9,10	76	720	11,48	95
480	13,57	140	780	9,81		750	12,49	
510	15,16							
Moyenne.....		138	Moyenne.....		75	Moyenne.....		89
Série 4. $SO^4H^2 2-n.$, IK0,5-n, Air, 15°			Série 5. $SO^4H^2 2-n.$, IK0,5-$n.$, O^2, 15°			Série 6. $SO^4H^2 2-n$, IK2-$n.$, O^2, 15°		
120	0,25	48	15	1,59	103	30	0,44	242
240	0,62	51	25	2,98	89	60	1,04	226
360	1,20	46	30	3,80	87	90	1,85	223
480	1,88	48	35	4,70	86	120	2,87	216
660	3,24	48	40	5,68	82	150	4,07	206
900	5,66	47	45	6,69	80	195	6,15	196
1 080	7,82	48	50	7,76	83	240	8,54	198
1 260	10,38	42	60	10,25	86	270	10,36	195
1 380	12,30		70	13,19		300	12,32	
Moyenne.....		48	Moyenne.....		84	Moyenne.....		212

Il est à remarquer que les résultats relatifs à l'influence des concentrations correspondent bien à ceux qui ont été obtenus pour la réaction thermique catalysée par l'iode. L'ordre relativement à l'iodure est cependant notablement plus faible dans cette dernière.

Influence de la température. — D'après les résultats résumés dans le tableau X, le coefficient thermique entre 15° et 25° est égal à 1,18. Il est clair qu'il serait plus élevé, comme aussi celui de la réaction thermique, si une élévation de température n'avait pas pour effet de diminuer la solubilité de l'oxygène.

Influence de l'intensité lumineuse. — Pour déterminer cette influence, nous avons employé la méthode du disque tournant, comme dans nos recherches relatives à l'action du brome sur le nitrile de l'acide α-phénylcinnamique. Les

Tableau VII

Influence de [IK]
Lampe 1 500 bougies à 20 cm. Lumière rouge

[IK]	$k.10^4$	Rapports	Ordre
SO^4H^2 2-*n*., Air. 15°.			
0,5-*n*	47		
n	138	2,92	1,55
2-*n*	212	1,59	0,65
SO^4H^2 2-*n*., Oxygène. 15°.			
0,5-*n*	212		
n	572	2,70	1,45
2-*n*	840	1,47	0,55

Tableau VIII

Influence de [O^2]
Lampe 1 500 bougies à 20 cm. Lumière rouge

—	$k.10^4$	Rapports	Ordre
SO^4H^2 2-*n*, IK-*n*., 15°.			
Oxygène	572		
Air	138	4,45	0,93
SO^4H^2 0,5-*n*., IK-*n*. 15°.			
Oxygène	288		
Air	75	3,82	0,83
SO^4H^2 2-*n*., IK2-*n*., 15°.			
Oxygène	840		
Air	219	3,84	0,84
SO^4H^2 2-*n*, IK0,5-*n*., 15°.			
Oxygène	212		
Air	47	4,50	0,94

Tableau IX

Influence de [SO^4H^2]
Lampe 1 500 bougies à 20 cm. Lumière rouge

[SO^4H^2]	$k.10^4$	Rapports	Ordre
IK-*n*. Air. 15°.			
0,5-*n*	75		
2-*n*	138	1,84	0,44
IK-*n*. Air. 25°.			
0,5-*n*	89		
2-*n*	162	1,82	0,43
IK-*n*. Oxygène. 15°.			
0,5-*n*	288		
2-*n*	572	1,99	0,50

Tableau X

Influence de la température
Lampe 1 500 bougies à 20 cm. Lumière rouge

Température	$k\ 10^4$	Rapports
SO^4H^2 2-*n*., IK-*n*., Air.		
15°	138	
25°	162	1,18
SO^4H^2 0,5-*n*., IK-*n*., Air.		
15°	75	
25°	89	1,18

résultats groupés dans le tableau XI montrent que la vitesse de réaction est sensiblement proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

Tableau XI

Influence de l'intensité lumineuse

$SO^4H^22-n.$, $IK-n.$, Air, 15°, Lumière rouge

Intensité	$k.10^4$	Rapports	Intensité	$k.10^4$	Rapports
4 000 bougies à 30 cm...	180	1,39 } 1,94	1 500 bougies à 25 cm..	114	1,39
$\frac{4000}{2}$ » »	129	1,38	$\frac{1500}{2}$ » »	82	
$\frac{4000}{4}$ » »	93				

Nos expériences n'ont pas confirmé l'existence du maximum de vitesse que Winther a cru observer. Pour éviter l'objection que, dans nos mesures, les intensités n'étaient pas suffisantes, nous avons fait deux expériences avec une lampe de 4000 bougies placée à 30 centimètres de la cuve à réaction, et sans écran. Dans l'une d'elles, l'intensité totale de la lampe était utilisée ; dans l'autre elle était réduite de moitié au moyen d'un disque tournant. Les résultats sont consignés dans le tableau XII.

Tableau XII

Influence de l'intensité lumineuse

$SO^4H^22-n.$, $IK-n.$, Air., 15°. Lumière blanche

4 000 bougies à 30 cm.			$\frac{4000}{2}$ bougies à 30 cm.		
Temps (minutes)	x	$k.10^4$	Temps (minutes)	x	$k.10^4$
25	2,72	71	30	2,51	54
45	5,55	58	60	5,72	44
65	8,62	52	90	9,32	41
85	11,99	52	110	11,97	41
90	12,90		120	13,43	

On voit que les coefficients k, calculés comme dans les autres séries de mesures, ne sont plus constants, ce qui se conçoit aisément puisque la lumière blanche est complexe et que l'absorption des rayons actifs n'est plus proportionnelle à la concentration de l'iode, comme dans le cas de la lumière rouge. Mais on voit immédiatement que la vitesse continue à croître avec l'intensité lumineuse. On remarquera que le rapport des temps nécessaires pour que la concentration de l'iode x devienne égale à 11,98 (avant-dernière valeur dans les deux séries de mesures), soit 85 et 110 min., est égal à 1,4. La vitesse est donc encore proportionnelle, au moins approximativement, à la racine carrée de l'intensité.

Nous avons d'ailleurs signalé déjà que l'existence d'un maximum de vitesse ne ressort pas nettement des résultats de Winther relativement peu précis. De ses

mesures on ne peut tirer d'autre conclusion que la vitesse de la réaction croît beaucoup plus lentement que l'intensité, ce qui est d'accord avec nos résultats.

Effet post-photochimique. — Berthoud et Bellenot [1] ont montré que la méthode du disque tournant peut, quand la vitesse d'une transformation photochimique n'est pas proportionnelle à l'intensité lumineuse, fournir des indications sur la durée de l'effet post-photochimique dû aux réactions secondaires qui sont déclanchées par l'action de la lumière. Un raisonnement très simple laisse prévoir que si la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité, elle doit décroître lorsque la durée des interruptions de l'éclairage cesse d'être très courte relativement à celle de l'effet post-photochimique et tendre finalement vers une limite qui est la moitié de la vitesse initiale.

Nos expériences ont été faites avec un disque percé de deux secteurs de 45°. Pour réaliser les interruptions de longues durées (45 et 450 secondes), le disque a été remplacé par un volet mobile placé devant l'ouverture de la chambre noire.

Chaque expérience a duré 30 minutes. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XIII. Les chiffres de la première et de la quatrième colonne expriment les quantités d'iode qui ont pris naissance, exprimées en milli-équivalents par litre. Le premier nombre a été obtenu en divisant par 2 la quantité d'iode libérée sous l'action de l'intensité totale de la lampe.

TABLEAU XIII

Lampe 1 500 bougies à 25 cm. Lumière rouge

SO^4H^2 2-*n*., IK 2-*n*, Oxygène, 15°

Durée des interruptions (secondes)	x	Durée des interruptions (secondes)	x
0,000	1,90	0,225	1,76
0,022	1,90	3,75	1,34
0,032	1,85	45	1,25
0,060	1,81	450	1,07

On voit que la vitesse de la réaction commence à décroître nettement avant que la durée des interruptions atteigne 0,1 sec. La vitesse limite prévue théoriquement correspondant à une quantité d'iode libérée égale à 1,90 : 2 ou 0,95, n'a pas été atteinte même avec des interruptions de 450 secondes. Un fait analogue a été observé par Berthoud et Bellenot pour la réaction de l'iode avec l'oxalate de potassium.

Action de la lumière bleue. — Dans les quelques expériences faites avec la lumière bleue, nous avons employé comme filtre une solution de sulfate de cuivre ammoniacal ou de sulfate de cuivre et de violet cristallisé 5BO.

---

[1] *J. Ch. phys.*, **21**, 308 (1924) ; *Helv. Ch. Acta*, **7**, 317 (1924).

Nous avons rencontré dans ces mesures de plus grandes difficultés qu'avec la lumière rouge. Pour obtenir des résultats concordants, il est nécessaire d'opérer toujours très exactement dans les mêmes conditions. La marche de la réaction dépend notamment de l'agitation de la solution et, par conséquent, de la vitesse du courant gazeux. D'autre part et spécialement quand le volume de la solution est faible, le passage des bulles produit des variations de la surface qui reçoit la lumière. C'est ainsi que vers la fin des expériences, quand la cuve ne contient plus qu'une petite quantité de liquide (15 à 20 centimètres cubes), nous avons toujours constaté un accroissement anormal de la vitesse (Tableau XIV, série 2). C'est sans doute à ces circonstances qu'il faut imputer les irrégularités dans les mesures de Winther, effectuées avec des radiations fortement absorbées. C'est aussi la raison pour laquelle nous n'avons fait qu'un nombre restreint d'expériences avec la lumière bleue. Nous avons étudié spécialement l'influence de l'intensité lumineuse et celle de la concentration de l'iode.

Influence de l'iode. — D'après les expériences de Plotnikow [1] et de N. von Strachow [2], la vitesse de la réaction reste d'abord constante, puis décroît à mesure que la concentration de l'iode augmente. L'allure du phénomène est représentée par la courbe pointillée de la figure 1.

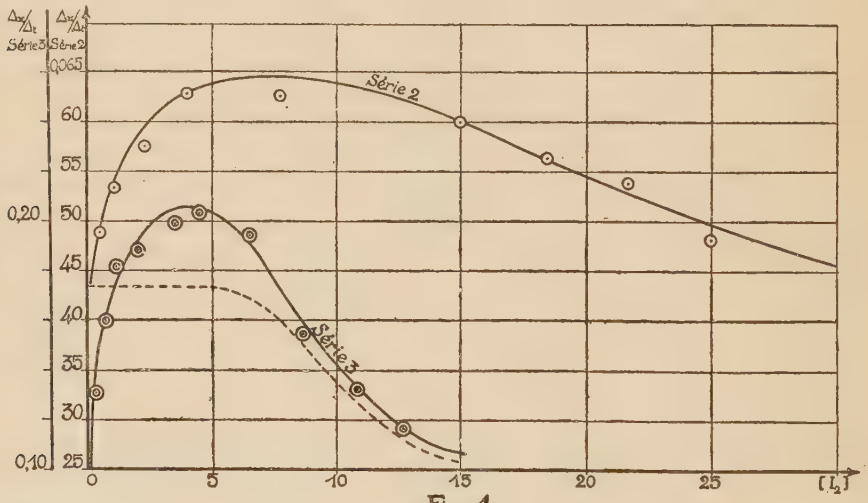


Fig. 1

Nos mesures ont donné des résultats un peu différents. Quand la solution est traversée par un courant gazeux très lent (200 à 300 centimètres cubes par heure), ne produisant qu'une faible agitation, la vitesse va d'abord en croissant, puis diminue après avoir passé par un maximum (tableau XIV, séries 2 et 3 et courbes 2 et 3 de la figure 1). Quand le courant gazeux est rapide et l'agitation violente, on

(1) *Lehrb. d. Photochemie*, p. 298.
(2) *J. russ. phys. chem. Ges.*, **48**, 824 (1916) ; *Zeit. wiss. Phot.*, **18**, 227 (1919).

observe au début un accroissement de la vitesse, mais celle-ci après avoir atteint son maximum, ne diminue pas ; elle reste sensiblement constante (Tableau XIV, série 1).

Remarquons que pour mettre en évidence l'accroissement de la vitesse quand la concentration de l'iode est très faible, il est nécessaire de faire des titrages très rapprochés. Cela explique sans doute qu'il ait échappé à Plotnikow.

TABLEAU XIV

Lumière bleue. Influence de $[I^2]$

Filtre : Sulfate de cuivre ammoniacal							Sulfate de cuivre + Violet 5BO		
Série 1. 3 000 bougies à 30 cm. $SO^4H^2$0,5-*n*., IK0,5-*n*., Air. Forte agitation			Série 2. 1 500 bougies à 20 cm. $SO^4H^2$2-*n*., IK-*n*., Oxygène Faible agitation				Série 3. 1 500 bougies à 20 cm. $SO^4H^2$2-*n*., IK2-*n*., Oxygène. Faible agitation		
Temps (minutes)	x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	Temps (minutes)	x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_{-1/2}$	Temps (minutes)	x	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$
0	—	0,0190	0	—	0,0460	—	0	—	0,130
10	0,19	230	5	0,23	480	—	5	0,65	0,182
20	0,42	230	15	0,71	526	—	10	1,56	0,188
30	0,65	223	30	1,50	570	—	15	2,50	0,198
60	1,32	201	60	3,21	623	—	25	4,48	0,206
240	4,94	214	120	6,95	620	—	35	6,54	0,194
420	8,78	223	180	10,67	600	0,21	45	8,47	0,154
780	16,79	232	240	14,27	588	0,24	60	10,79	0,132
1 140	25,14	232	300	17,80	560	0,24	75	12,77	0,116
1 500	33,49	232	360	21,16	540	0,26	90	14,51	
1 860	41,83		420	24,40	467	0,25			
			480	27,20	(853)				
			510	29,76					

Nous verrons dans la partie théorique la signification de $k_{-1/2}$, dans le tableau XIV et comment ces résultats peuvent s'expliquer.

TABLEAU XV

Lampe 3 000 bougies à 30 cm. Lumière bleue

$SO^4H^2$0,5-*n*., IK0,5-*n*., Air, 30°, Forte agitation

x	I_0 t_1	$\frac{I_0}{2}$ t_2	$\frac{I_0}{4}$ t_3	$\frac{t_2}{t_1}$	$\frac{t_3}{t_2}$	$\frac{t_3}{t_1}$
0,5	28	40	57	1,43	1,42	2,04
1,0	53	77	114	1,45	1,48	2,15
1,5	78	109	164	1,40	1,50	2,10
2,0	103	142	214	1,38	1,50	2,10
2,5	127	174	264	1,37	1,52	2,08

Influence de l'intensité lumineuse. — Les mesures relatives à cette influence ont été faites par la même méthode qu'avec la lumière rouge. Des résultats obtenus nous avons déduit, par un procédé graphique, les temps t_1, t_2 et t_3 nécessaires pour qu'une quantité d'iode déterminée soit libérée dans chacune des expériences (effectuées avec les intensités 1, 1/2 et 1/4). Dans le tableau XV où les résultats sont résumés, on voit que ces temps varient à peu près en raison inverse de la racine carrée de l'intensité lumineuse. La vitesse de la réaction est donc, en lumière bleue comme en lumière rouge, à peu près proportionnelle à la racine carrée de l'intensité.

Rendement photochimique. — D'après les résultats donnés plus haut, le nombre de molécules transformées pour chaque quantum absorbé varie avec l'intensite de la lumière, la composition de la solution et la température. Une détermination très exacte du rendement quantique serait donc sans grand intérêt et il suffit d'en connaître la valeur approximative.

Les mesures ont été faites seulement pour la lumière bleue traversant une solution de sulfate de cuivre et de violet cristallisé 5BO (longueur d'onde moyenne environ 440 $m\mu$). La lampe de 1 500 bougies etait placée à 20 centimètres de la cuve à réaction dont l'épaisseur était de 2,5 cm. La température était de 15° et la solution, double normale relativement à IK et à SO^4H^2, était traversée par un courant d'oxygène (Tableau XIV, série 3).

Dans ces conditions et quand la concentration de l'iode est suffisante pour que l'absorption soit pratiquement totale (soit dans le voisinage du maximum de vitesse, intervalle entre 25 et 35 minutes, tableau XIV, série 3) la quantité de cet élément mise en liberté en 10 minutes dans un volume de 10 centimètres cubes est égale à 0,000020 équivalent, ce qui correspond à 0,000060 mol.-gr. par heure.

D'autre part, nous avons mesuré, au moyen d'une pile thermoélectrique, la quantité de lumière qui traverse le filtre et qui est absorbée par la solution étudiée, en prenant comme terme de comparaison le rayonnement de la lampe Hefner. D'après les mesures d'Angström, la quantité d'énergie rayonnante reçue par une surface de 1 centimètre carré placée à un mètre de la lampe Hefner et normalement à la direction des rayons lumineux, est égale à $2,15.10^{-5}$ cal.-gr. par seconde. En prenant ce nombre comme base, nous avons trouvé que la quantité de lumière bleue reçue par 10 centimètres cubes de la solution étudiée, dans les conditions expérimentales indiquées plus haut, est égale à 1,42 cal.-gr. par heure. Si chaque quantum de lumière provoquait la séparation d'une molécule d'iode, cette quantité d'énergie en libérerait :

$$1,42 : Nh\nu = 1,42 : 65\,000 = 0,000022 \text{ mol.-gr.},$$

(en admettant $\lambda = 440\ m\mu$), tandis que l'expérience a donné 0,000060 mol.-gr. Le rendement quantique, rapporté à l'iode moléculaire, est donc égal à

$$60 : 22 = 2,7.$$

Comme nous l'avons déjà fait remarquer ce nombre n'a qu'une valeur très

relative. Le résultat eût été différent si nous avions opéré avec une autre intensité lumineuse et d'autres concentrations.

III. — PARTIE THÉORIQUE

D'après nos mesures, la vitesse de l'oxydation de l'acide iodhydrique, sous l'action de la lumière rouge, faiblement absorbée, est exprimée approximativement par la relation :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = k_0 I_0^{1/2}[I_3']^{1/2}[SO^4H^2]^{1/2}[IK]^x[O^2]. \tag{1}$$

L'exposant x est un nombre variable qui décroît à mesure que [IK] augmente. Il est égal à 1,55 pour l'intervalle de concentration 1-n à 0,5-n et à 0,6 pour l'intervalle 2-n à n. D'autre part, l'ordre relativement à l'oxygène est un peu inférieur à l'unité, soit 0,9 environ.

Il est à remarquer que ces résultats sont loin d'être en complet désaccord avec ceux de Winther. La concordance est bonne en ce qui concerne l'influence de l'acide ; elle l'est un peu moins pour l'influence de l'oxygène et aussi, semble-t-il, pour celle de IK. Winther a cependant constaté, comme nous-mêmes, que l'accélération de la vitesse avec la concentration de ce sel est particulièrement marquée quand cette concentration est faible. Enfin Winther a aussi observé que la vitesse croît plus lentement que l'intensité lumineuse. S'il a pu croire à l'existence d'un maximum de vitesse et si la proportionnalité de celle-ci avec la racine carrée de I_0 lui a échappé, cela est dû à l'imprécision des mesures effectuées avec des radiations fortement absorbées.

Quoi qu'il en soit, le fait que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse et de la concentration de l'iode (soit donc à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée), conduit à des conclusions très différentes de celles qui ont été formulées par Winther. Il indique, sans doute possible, que la lumière a pour effet de dissocier l'iode moléculaire et que ce sont les atomes I qui sont actifs. Il est probable qu'ils forment avec l'oxygène un composé peu stable, dont nous ne pouvons préciser la nature et que nous représenterons simplement par le symbole $I^{\cdot}O^2$. C'est ce composé qui oxyde les molécules IH ou plutôt les ions I'. Le processus serait ainsi représenté, en gros, par les équations suivantes :

$$\text{I.}\quad I_2 + h\nu \rightarrow 2I \qquad \text{II.}\quad I + O^2 \rightarrow I\cdot O^2$$

$$\text{III.}\quad I\cdot O^2 + 4I' + 2H^2O \rightarrow 2I_2 + I + 4OH'$$

$$\text{IV.}\quad I\cdot O^2 \rightarrow I + O^2 \qquad \text{V.}\quad 2I \rightarrow I_2 \qquad \text{VI.}\quad I_2 + I' \rightleftarrows I_3'.$$

Les ions OH' formés dans la réaction III se combinent immédiatement aux ions $H^{\cdot}$ en excès. Cette réaction III est peut-être beaucoup plus complexe que nous ne le supposons et se produit sans doute en plusieurs phases. Nous représenterons par n son ordre relativement à l'iodure.

Sous l'action de la lumière un état stationnaire s'établit, dans lequel les concentrations de l'iode atomique et du complexe $I \cdot O^2$ restent constantes pendant un court intervalle de temps. En appliquant la loi de Grotthus-Draper au phénomène primaire et celle de l'action de masse aux réactions secondaires, on obtient les deux égalités suivantes qui déterminent cet état quand l'absorption de la lumière est faible :

$$(2) \qquad \frac{d[I]}{dt} = k_1 i I_0[I_2] + k_4[I \cdot O^2] + k_3[I \cdot O^2]\,[I']^n - k_2[I]\,[O^2] - k_5[I]^2 = 0$$

$$(3) \qquad \frac{d[I \cdot O^2]}{dt} = k_2[I]\,[O^2] - k_3[I \cdot O^2]\,[I']^n - k_4[I \cdot O^2].$$

où i représente le coefficient d'absorption de l'iode. De ces deux égalités on déduit :

$$(4) \qquad k_1 i I_0[I_2] = k_5[I]^2 \qquad \text{ou bien} \qquad [I] = \sqrt{\frac{k_1 i}{k_5}} \cdot I_0^{1/2}[I_2]^{1/2}.$$

D'autre part, l'égalité (3) donne :

$$[I \cdot O^2] = \frac{k_2[I]\,[O^2]}{k_4 + k_3[I']^n},$$

On en déduit, en tenant compte de la condition d'équilibre :

$$[I_2]\,[I'] = K[I_3']$$

et en remplaçant [I] par sa valeur (4) :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = 2k_3[I \cdot O^2]\,[I'] = 2k_3 k_2 \sqrt{\frac{K k_1 i}{k_5}} \cdot \frac{[I']^{n-1/2}}{k_4 + k_3[I']^n} \cdot I_0^{1/2}[I_3']^{1/2}[O^2].$$

On voit qu'en ce qui concerne l'influence de l'intensité lumineuse et des concentrations de l'iode et de l'oxygène, cette relation exprime bien les résultats expérimentaux. Quant à l'influence de l'iodure, la formule est moins explicite et laisse subsister une indétermination, car la valeur de n est inconnue. Elle fait toutefois prévoir que l'ordre relativement à ce sel décroît quand sa concentration augmente, ainsi que cela a été observé.

Le rôle de l'acide n'est pas simplement d'empêcher la solution de devenir alcaline. Il n'est pas douteux que les ions H^+, directement ou indirectement, interviennent dans la réaction, puisque la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de la concentration de l'acide. Nous n'avons pas réussi à trouver de ce fait, déjà observé par Winther, une explication suffisamment plausible pour la donner ici. Contentons-nous de remarquer que l'influence de la concentration des ions H^+ sur la vitesse de la réaction est très différente de celle des ions I' et qu'il faut exclure l'hypothèse que l'oxydation porte seulement sur les molécules IH et non sur les ions I' ou les molécules IK. Il convient d'ailleurs de noter expressément que le processus proposé plus haut ne doit être envisagé que comme un schéma ne donnant qu'une image simplifiée de la réalité et qui demanderait à être développé et

précisé. Quelles que soient les modifications qui pourront y être apportées, on doit considérer comme acquis que la lumière dissocie les molécules d'iode et que ce sont les atomes I qui sont actifs.

Dans l'action de la lumière bleue, la vitesse varie en fonction de la concentration de l'iode, tout autrement qu'avec la lumière rouge. Il est clair qu'il n'en faut pas conclure que le processus n'est plus le même. Il n'y a là qu'une conséquence des différences de l'absorption des rayons bleus ou rouges.

En fait, l'allure générale de la réaction, telle qu'elle est représentée par les courbes de la figure 1 n'était pas inattendue, bien qu'elle ne soit pas simple. L'accroissement de la vitesse au début de l'expérience, tant que la concentration de l'iode est très faible et que l'absorption n'est pas totale, s'explique aisément d'après les résultats obtenus avec la lumière rouge. Quant à la diminution de la vitesse, lorsque la concentration de l'iode est suffisante pour que l'absorption des rayons bleus soit complète, elle pouvait aussi être prévue. Pour l'expliquer, Plotnikow a supposé que les ions I_3' agissent comme écran interne. Cette hypothèse ne nous paraît pas soutenable. Cette décroissance de la vitesse doit être rapprochée de celle qui a été observée, dans des conditions analogues, dans l'action de l'iode sur l'oxalate de potassium. Berthoud et Bellenot [1] ont donné de ce phénomène une explication qui ne peut faire de doute et pour laquelle nous renvoyons à leur mémoire. Rappelons simplement que le phénomène doit se produire, quand l'absorption est totale, toutes les fois que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la racine carrée de la quantité de lumière absorbée et que l'effet photochimique primaire est suivi de réactions secondaires dont la durée n'est pas très courte. La théorie laisse prévoir l'influence de l'agitation qui a été observée et le calcul indique que la vitesse, dans une solution immobile, doit varier en raison inverse de la racine carrée de la concentration de la substance photosensible (I_2). Dans le cas qui nous occupe, elle serait donc exprimée par la formule :

$$\frac{dx}{dt} = k_{-1/2} x^{-1/2},$$

qui donne par intégration :

$$k_{-1/2} = \frac{2}{3(t_2 - t_1)} \left(x_2^{3/2} - x_1^{3/2}\right). \tag{5}$$

On voit dans le tableau XIV que les valeurs de $k_{-1/2}$ ainsi calculées, restent effectivement à peu près constantes, dès que le maximum de vitesse est très nettement dépassé.

Le fait que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse donne l'explication de l'anomalie constatée par M. Padoa et Mlle N. Vita et consistant en ce que l'effet produit par plusieurs radiations de différentes longueurs d'onde agissant simultanément est notablement inférieur à la somme de leurs effets isolés. Le cas est tout à fait semblable à celui de l'addition du brome à l'acide cinnamique ou au stilbène, étudiée par Berthoud et Béraneck [2].

---

(1) *Loc. cit.* Voir aussi Berthoud et Béraneck, *J. Ch. phys.*, **24**, 235 (1927).
(2) *Loc. cit.* Voir aussi Berthoud, *Photochimie*, Paris (1927), p. 156.

Quant à la réaction thermique, nous avons vu que sa vitesse varie avec la concentration de l'iode suivant l'égalité :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = k_1 + k_2[I_3']^{1/2}$$

qui indique deux réactions simultanées. Seule la vitesse de la seconde, représentée par le terme $k_2[I_3']^{1/2}$ a pu être déterminée exactement. Elle est exprimée par l'égalité :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = k_2'[I_3']^{1/2}[SO^4H^2]^{1/2}[IK]^x[O^2]. \tag{6}$$

Nos résultats sont ici en désaccord avec ceux de Winther, spécialement en ce qui concerne l'influence de la concentration de l'iode. Nous ne voyons pas quelle peut être la cause de cette discordance, car Winther n'a publié qu'un résumé très sommaire de ses résultats dans lequel ne sont données que des constantes moyennes obtenues.

La relation (6) où x représente une variable qui décroît à mesure que [IK] augmente, correspond très exactement (abstraction faite du facteur $I_0^{1/2}$, naturellement absent ici), à celle qui a été trouvée pour la réaction photochimique (1). Il faut en conclure que dans les deux cas, l'oxydation s'effectue suivant le même processus, avec cette différence que dans l'obscurité, c'est la chaleur qui dissocie les molécules d'iode. Il en résulte que la règle de l'additivité des deux réactions photochimique et thermique ne doit pas être applicable ici, contrairement à l'affirmation de Plotnikow qui a cru vérifier cette règle, mais dont les calculs sont erronés, car ils sont fondés sur l'hypothèse que la réaction suit la loi de Grotthus-Draper. Le cas est tout à fait le même que celui de la synthèse de l'acide bromhydrique, étudié par Bodenstein, Lind et Lütkemeyer [1] et qui a été discuté par Berthoud [2]. Le calcul montre que si, comme nous devons l'admettre, ce sont les atomes d'iode qui sont actifs dans les deux réactions photochimique et thermique, l'influence de cette dernière dans le phénomène global devient inappréciable dès que sa vitesse est notablement inférieure à celle de la réaction photochimique considérée isolément (ou l'inverse). Si, par exemple, l'une des vitesses est représentée par le chiffre 1 et l'autre par 5, leur résultante quand les réactions s'effectuent simultanément n'est pas égale à 6, mais à 5,1. Il était donc permis dans nos calculs relatifs au phénomène photochimique, de négliger l'influence de la réaction thermique catalysée par l'iode, beaucoup plus lente.

Quant à la réaction obscure qui est indépendante de l'iode, elle s'effectue sans doute suivant un autre processus et il est probable qu'elle se superpose simplement à la réaction photochimique. Cependant dans les conditions où nous avons opéré, sa vitesse est trop faible par rapport à celle du phénomène photochimique pour que son influence soit appréciable.

---

[1] Bodenstein et Lind, *Zeit. phys. Chem.*, **57**, 168 (1906) ; Bodenstein et Lütkemeyer, *idem*, **114**, 208 (1924).

[2] Berthoud, *J. Ch. phys.*, **23**, 251 (1926) ; *Photochimie*, p. 152.

RÉSUMÉ

La cinétique de l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène libre, en solution aqueuse, a été étudiée à la lumière et dans l'obscurité.

La vitesse de la réaction photochimique, en lumière rouge, faiblement absorbée, est exprimée par la relation :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = kI_0^{1/2}[I_2]^{1/2}[SO^4H^2]^{1/2}[IK]^x[O^2],$$

où x représente un nombre variable qui décroît à mesure que [IK] augmente.

Le maximum de vitesse que Winther a cru observer en faisant croître l'intensité lumineuse n'a pas été confirmé.

Dans l'action de la lumière bleue, la vitesse varie aussi proportionnellement à $I_0^{1/2}$. D'autre part, elle croît tout d'abord avec la concentration de l'iode, puis diminue après avoir passé par un maximum. Ces résultats diffèrent de ceux de von Strachow qui n'a pas observé la croissance du début.

Dans l'obscurité l'oxydation s'effectue suivant deux réactions simultanées, l'une indépendante de la présence de l'iode, l'autre catalysée par cet élément. D'après Winther qui a admis aussi deux réactions, la vitesse de la seconde serait proportionnelle à $[I_2]$. D'après nos mesures, elle est proportionnelle à $[I_2]^{1/2}$ et exprimée par la relation :

$$\frac{d[I_3']}{dt} = k[I_2]^{1/2}[SO^4H^2]^{1/2}[IK]^x[O^2].$$

Un processus qui permet de rendre compte des résultats obtenus a été indiqué dans ses grands traits. Il n'est pas possible d'en préciser les détails, mais il n'est pas douteux que la lumière a pour seul effet direct de dissocier les molécules de l'iode agissant comme sensibilisateur optique.

La réaction thermique catalysée par l'iode s'effectue suivant le même processus que la réaction photochimique.

Imprimerie des Presses Universitaires de France, Paris-Saint-Amand.
4-6-1928.